

Entwicklung eines Elektrospray-Chips zur Abscheidung organischer Materialien

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
der Doktorin der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Natalie Pagel

Saarbrücken

2018

Tag des Kolloquiums: 07.06.2018

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Guido Kickelbick

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Michael Vielhaber

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Helmut Seidel

2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Ingrid Weiß

Akademischer Mitarbeiter: Dr.-Ing. Lutwin Klein

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

(Ort, Datum)

(Natalie Pagel)

Kurzfassung

Das Elektrospray-Verfahren kann für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden und hat sich als Forschungsgebiet dementsprechend stark entwickelt. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung, Fertigung, Charakterisierung und Funktionsprüfung eines mikromechanischen Elektrospray-Chips mit dem Fokus auf die Anwendung zur Abscheidung organischer Materialien. Die Anwendung von etablierten Technologien der Mikrosystemtechnik bei der Fertigung erlaubt nicht nur die Miniaturisierung und eine kostengünstige Herstellung von Einzelemittern, sondern bietet auch die Möglichkeit der Realisierung von Emitter-Arrays mit einer hohen Packungsdichte. Auf dem Chip werden die Emitter und die Extraktionselektrode zu einem Gesamtsystem integriert. Der chemisch resistente Negativlack SU-8 wird zum Aufbau von Emitterdüsen verwendet. Im optimierten Design werden mehrere Schichten SU-8 zu 3D-Düsen strukturiert, die aus einer einfachen Kapillare und einem oberen Ring bestehen. Dies sorgt für eine räumliche Beschränkung des Flüssigkeitskegels und somit für einen stabilen Sprühbetrieb. Zwei Varianten des Emitters werden in einem geeigneten Messaufbau mit Ethylenglykol als Testflüssigkeit untersucht, insbesondere im Hinblick auf die zum Einsetzen des stabilen Sprühvorgangs benötigte elektrische Spannung. Die gewonnenen Messdaten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen aus der halbanalytischen Modellierung des Chips. Die Funktionsprüfung im Hinblick auf die Abscheidung biologischer Moleküle erfolgt mit dem Tripeptid Glutathion, das in kleinen Konzentrationen dem Ethylenglykol beigemischt wird. Die Morphologien der bei verschiedenen Bedingungen abgeschiedenen Filme werden hauptsächlich mit Hilfe von Polarisations- und Niedervakuum-Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Dabei konnten sehr interessante komplexe Strukturen festgestellt werden, die offensichtlich durch die starken elektrischen Felder beeinflusst werden.

Abstract

Electrospraying enjoys numerous applications in the modern world and has evolved tremendously as a field of research. This work focuses on development, fabrication, characterization and on functional tests of a micromachined electrospray chip with deposition of organical materials as the primary target application. The employment of well established MEMS fabrication techniques not only allows for the miniaturization and cost-effective production of single emitters, but also provides the option of realizing high density emitter arrays. Emitter and extraction electrode are integrated on a single chip to form a complete system. The chemically inert negative resist SU-8 is used as structural material for the emitter nozzles. In an optimized design multiple layers of SU-8 are patterned to build 3D nozzles consisting of a capillary and a top ring, restraining the spreading of the liquid cone, thus providing a stable spray operation. Two emitter variations are tested with ethylene glycol as liquid medium in a custom-built measurement set up. A special focus is given on studying the onset voltage for stable spraying. The obtained results were found to be in good agreement with simulation data from a half analytical model of the chip. For validating the functionality in terms of deposition of biological molecules, the tripeptide glutathione is added to ethylene glycol in small concentrations. The films deposited under different parameters were characterized by means of polarization microscopy and by environmental scanning electron microscopy, exhibiting different morphologies. In this study, interesting complex structures were observed, clearly showing to be influenced by the electric field.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Versicherung	iii
Kurzfassung	v
Abstract	vii
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung und Strukturierung der Arbeit	2
2 Grundlagen	5
2.1 Theoretische Betrachtungen zum Elektrospray-Prozess	5
2.1.1 Prinzip des Elektrospray-Verfahrens	5
2.1.2 Betriebsmodi	6
2.1.3 Start-Spannung	9
2.1.4 Elektrospray-Ionisation (ESI): Mechanismen des Tröpfchenzerfalls und der Ionenbildung	11
2.1.5 Skalierungsgesetze	12
2.2 Materialien und Methoden	14
2.2.1 SU-8	14
2.2.1.1 Zusammensetzung	14
2.2.1.2 Fotolithografische Strukturierung von SU-8	15
2.2.2 Polarisationsmikroskopie	17
2.2.3 Phasenkontrastmikroskopie	19
2.2.4 Niedervakuum-Rasterelektronenmikroskopie/ESEM	20
2.2.5 Zugversuch	21
3 Anwendungen und Stand der Technik	23
3.1 Anwendungen des Elektrospray-Verfahrens	23
3.1.1 Materialabscheidung mittels ESD	24
3.2 Stand der Technik: miniaturisierte ES-Systeme	27
4 Auslegung des ES-Chips und computergestützte Modellierung	31
4.1 Konzept	31
4.2 Elektrostatische Simulation	32
4.2.1 Modell	32
4.2.2 Methodik zur Bestimmung der Start-Spannung	34
4.2.3 Ergebnisse	36
4.2.3.1 Einzelemitter	36
4.2.3.2 Emitter-Array	39
4.3 Zwei-Phasen-Strömung Simulation	42

4.4	Zusammenfassung	45
5	Herstellung der ES-Chips	47
5.1	Herstellung der Hauptkomponenten	47
5.1.1	Emitter: Variante 1	48
5.1.2	Emitter: Variante 2	54
5.1.3	Extraktionselektrode	57
5.2	Aufbau der Chips	58
5.2.1	Adhäsives Bondverfahren	58
5.2.1.1	Theoretische Betrachtungen	58
5.2.1.2	Experimentelle Durchführung	60
5.2.2	Verbinden	63
5.3	Zusammenfassung	64
6	Ergebnisse und Diskussion: Charakterisierung der ES-Chips	65
6.1	Messaufbau und Messmethodik	65
6.1.1	Start-Spannung	65
6.1.2	Flussrate	69
6.2	Ergebnisse: Einzelemitter	70
6.2.1	Start-Spannung: Emitter der Variante 1	70
6.2.2	Start-Spannung: Emitter der Variante 2	74
6.2.2.1	Einfluss der Geometrie der Elektroden-Anordnung	74
6.2.2.2	Einfluss des Vordrucks	77
6.2.2.3	Einfluss der Emittergeometrie	81
6.2.3	Flussrate	83
6.3	Ergebnisse: Emitter-Array	87
6.4	Zusammenfassung	90
7	Ergebnisse und Diskussion: Abscheidung von biologischen Molekülen	93
7.1	Experimentelles	93
7.2	Abscheidungen mit Emitter-Chips	94
7.2.1	Ergebnisse	94
7.2.1.1	Abscheidungen auf Glassubstrat	94
7.2.1.2	Abscheidungen auf Siliziumsubstrat	99
7.2.1.3	PEG ₁₀₀₀	102
7.2.2	Diskussion	103
7.3	Abscheidungen mit ES-Chips	105
7.3.1	Einzelemitter	105
7.3.2	Emitter-Array	107
7.4	Zusammenfassung	110
8	Zusammenfassung und Ausblick	111
8.1	Zusammenfassung	111
8.2	Ausblick	113
	Literaturverzeichnis	115

Abkürzungen, Symbole und Formelzeichen	135
Abkürzungsverzeichnis	135
Symbolverzeichnis	136
 A Prozessparameter	 141
A.1 Emitter-Wafer	141
A.2 Extraktionselektroden-Wafer	148
A.3 Aufbau und Verbindung	150

1 Einleitung

Flüssigkeiten, die starken elektrischen Feldern ausgesetzt sind, können aus einer Kapillare extrahiert und in Aerosole kleiner geladener Tröpfchen zerstäubt werden. Dieses elektrohydrodynamische Phänomen wird als Elektrospray bezeichnet. Die ersten experimentellen Untersuchungen des Elektrosprays sind auf die Arbeiten von Zeleny [1] am Anfang des letzten Jahrhunderts zurückzuführen. Jahrzehnte später, 1964, stellte Sir G. I. Taylor [2] ein Modell zur analytischen Beschreibung der Bildung des typisch in diesem Prozess auftretenden Flüssigkeitskegels (Taylor-Kegel) vor. Seitdem entwickelte sich dieses Forschungsgebiet rasant. Die zahlreichen technischen Anwendungen reichen von der Ionisation von Analytmolekülen in der Massenspektrometrie bis zu elektrostatischen Antrieben in der Raumfahrt.

Als ein Verfahren zur Abscheidung von dünnen Filmen wurde Elektrospray anfänglich (in den 1950er) für die Herstellung von Schichten aus radioaktivem Material zum Zweck von Messungen in der Nuklearphysik verwendet [3,4]. Der Einsatzbereich von ESD (engl. *electrospray deposition*) wurde dann auf die Herstellung von Keramik- und Polymerschichten, von Elektrodenmaterial für Lithium-Batterien etc. ausgeweitet. Mittels ESD können Tröpfchen mit Größen im Mikro- und Submikrometerbereich und mit einer schmalen Größenverteilung erzeugt werden. Ein weiterer Vorteil des ESD-Prozesses ist die Vielfalt der möglichen Einflussgrößen wie z. B. die elektrische Spannung, die Flussrate und die Konzentration der Lösung. Im Gegensatz zu anderen Verfahren wie der physikalischen oder chemischen Gasphasenabscheidung wird keine kostspielige Apparatur mit Hochvakuum benötigt [3]. Außerdem lassen sich die erzeugten, elektrisch geladenen Tröpfchen mittels elektrostatischer Felder manipulieren, sodass durch Verwendung von Kollimatoren oder dielektrischen Masken der zu beschichtende Bereich beschränkt bzw. strukturiert werden kann [4]. Als 1984 durch eine umfassende Arbeit von Fenn und Yamashita [5] die Elektrospray-Ionisation zur schonenden Überführung von komplexen biologischen Molekülen in die Gasphase etabliert werden konnte, gab es einen Schub für die Weiterentwicklung von ESD zur Abscheidung von biologischen Materialien. Die mit diesem Verfahren hergestellten Protein-Filme bzw. Protein-Microarrays zeigten in mehreren Studien, dass die biologische Aktivität beibehalten konnte [6–8].

Ein entscheidender Nachteil des ESD-Verfahrens liegt in seinem geringen Durchsatz [3]. Zu dessen Erhöhung können mehrere Kapillaren, die zu einem Array angeordnet sind, verwendet werden. Die in der Mikrosystemtechnik etablierten Fertigungstechnologien ermöglichen die Miniaturisierung und die gleichzeitige Prozessierung von mehreren Kapillaren mit einer hohen Packungsdichte. Außerdem erlaubt die gute Integrierbarkeit den Aufbau eines kompletten Mikrosystems auf einem Chip. Nicht zuletzt können die Herstellungskosten durch die parallele Prozessierung einer großen Anzahl von Bauteilen auf einem Wafer (Batchfertigung) erheblich reduziert werden.

1.1 Zielsetzung und Strukturierung der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein mikromechanischer Chip zur elektrohydrodynamischen Zerstäubung von Flüssigkeiten (Elektrospray-Chip, Abk. ES-Chip) entwickelt, auf welchem die Emitter und die Extraktionselektrode zu einem Gesamtsystem integriert sind. Der ES-Chip soll insbesondere für die Abscheidung von biologischen Molekülen eingesetzt werden. Das Systemkonzept für den Chipaufbau zusammen mit einem geeigneten Herstellungsprozess wird entworfen, wobei die Emitter außerhalb der Substratebene realisiert werden, um sie mit einfachen Mitteln in einer Array-Anordnung vervielfältigen zu können. Die Funktionsprüfung der realisierten ES-Chips anhand der elektrischen Charakterisierung sowie von Abscheidungsversuchen mit einem Tripeptid ist ein wesentlicher Untersuchungspunkt dieser Arbeit.

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden theoretischen Betrachtungen werden im ersten Teil von Kapitel 2 beschrieben. Das physikalische Prinzip der Elektrospray-Bildung sowie zwei wesentliche Modelle zur Ionenerzeugung mittels dieses Verfahrens werden erläutert. Die Skalierungsgesetze für den Strom und die Tröpfchengröße werden kurz vorgestellt; die Herleitung des analytischen Ausdrucks der zum Einsetzen des Sprays benötigten Spannung wird näher betrachtet. In der zweiten Hälfte werden Struktur und Eigenschaften vom Negativlack SU-8 sowie die Besonderheiten bei seiner Prozessierung besprochen. Außerdem wird auf die in der Arbeit verwendeten Mess- und Analysemethoden eingegangen. Darauf folgt in Kapitel 3 die Darlegung der wichtigsten Anwendungen des Elektrosprays sowie eine Literaturübersicht zum Stand der Entwicklung von mikromechanischen ES-Systemen.

Das Konzept des ES-Chips mit zwei Ausführungsvarianten der Emitter wird in Kapitel 4 vorgestellt. Eine halbanalytische Berechnungsmethode der Einsetzspannung (Start-Spannung), bei der die Lösung der Laplace-Gleichung für die Elektrodengeometrie mittels FEM-Simulation bestimmt wird, wird erläutert. Der Einfluss mehrerer geometrischer Parameter von Einzelemittern sowie von Emitter-Arrays auf die Start-Spannung wird mit Hilfe dieser Methode ermittelt.

In Kapitel 5 folgt die ausführliche Beschreibung des Herstellungsprozesses der ES-Chips für beide Designvarianten der Emitter. Diese beinhaltet unter anderem den Aufbau zum Gesamtsystem mittels eines adhäsiven Bondverfahrens und das Anbringen von fluidischen und elektrischen Anschlüssen. Außerdem wird auf die besonderen Aspekte bei der Herstellung eingegangen.

Die Ergebnisse werden zur Übersichtlichkeit in zwei getrennten Kapiteln beschrieben und diskutiert. Kapitel 6 fängt mit einer Beschreibung des Messaufbaus und der Messmethodik an. Darauf folgen die experimentellen Ergebnisse zur Start-Spannung für die Emitter der beiden Varianten, wobei auf die Vermessung von sowohl Einzelemittern als auch Emitter-Arrays eingegangen wird. Die Flussrate wird nur für die Emitter der optimierten Variante 2 bestimmt. In Kapitel 7 werden die Ergebnisse der Abscheidungsversuche vorgestellt. Dabei werden die Morphologien in Abhängigkeit von der Extraktionsspannung, der Peptid-Konzentration und der Substratwahl näher betrachtet.

Abschließend fasst Kapitel 8 die wichtigsten gewonnenen Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick zu Einsatz- und Optimierungsmöglichkeiten.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel beginnt mit einer Einführung in die physikalischen Prozesse beim elektrohydrodynamischen Zerstäuben (Elektrospray, Abk. ES). Wichtige zugrundeliegende mathematische Zusammenhänge werden betrachtet. Nachfolgend wird das Herzstück des in dieser Arbeit entwickelten Herstellungsprozesses der Emitterdüse - der SU-8-Lack - vorgestellt; seine chemische Zusammensetzung und Prozessierung werden erläutert. Außerdem wird auf die für diese Arbeit wichtigen Charakterisierungsmethoden eingegangen.

2.1 Theoretische Betrachtungen zum Elektrospray-Prozess

2.1.1 Prinzip des Elektrospray-Verfahrens

Das Elektrospray-Verfahren ist ein elektrohydrodynamischer Prozess, bei dem eine Flüssigkeit unter der Einwirkung von sehr starken elektrischen Feldern in feine Tröpfchen zerstäubt wird. Dieses Prinzip ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Eine elektrisch leitende Flüssigkeit (Flüssigkeiten mit einer Leitfähigkeit höher als 10^{-11} S/m können in einem stabilen Betrieb zerstäubt werden [9]) wird durch eine Kapillare (Emitter) geleitet. Beim Anlegen einer hohen elektrischen Spannung (kV-Bereich) zwischen der Kapillare und einer gegenüberliegenden Elektrode wird ein starkes inhomogenes elektrisches Feld (10^6 V/m [10]) erzeugt, dessen Feldlinien an der gekrümmten Oberfläche der Flüssigkeit konzentriert sind. Infolge dieses Feldes wird die Flüssigkeitsoberfläche je nach Polung mit

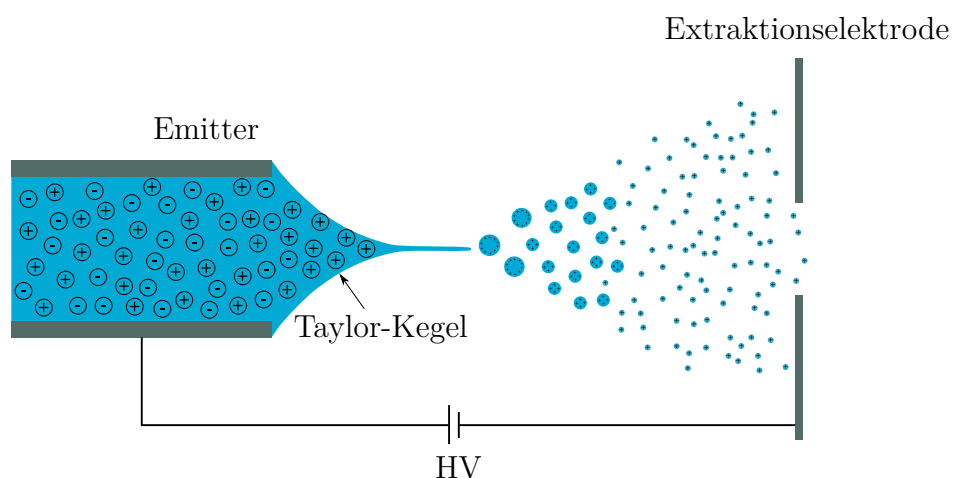


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Elektrospray-Verfahrens im positiven Betriebsmodus.

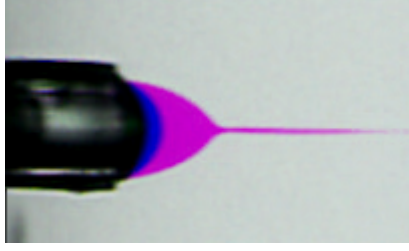


Abb. 2.2: Verformung des Meniskus in Abhängigkeit von der elektrischen Spannung. Von grau zu magenta wächst die Spannung an. Die zerstäubte Flüssigkeit ist Ethylenglykol mit einer Oberflächenspannung von 0,048 N/m. Die Gegenelektrode befindet sich außerhalb des Bildes auf der rechten Seite.

positiven oder negativen Ladungen angereichert (positiver bzw. negativer Betriebsmodus). Die gleichnamigen Ladungen üben aufeinander abstoßende Kräfte aus und streben somit eine Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche an [10]; der Meniskus wird deformiert. Dieser Kraft wirkt die Oberflächenspannung entgegen. Mit steigender Spannung wird der Meniskus von elektrostatischen Kräften in die Länge gezogen und verändert seine Form von einem Ellipsoid bis hin zum Hyperboloid (Abb. 2.2). Beim weiteren Erhöhen der angelegten Spannung über einen bestimmten Schwellenwert hinaus überwiegt der elektrostatische Druck und ein Strahl wird aus dem konischen Meniskus emittiert, der in geladene Tröpfchen zerfällt. Für einen Flüssigkeitstropfen mit dem Radius R_{tr} und der Oberflächenspannung γ_{fl} ist die maximale Ladung q_{max} , die er tragen kann, durch das sog. Rayleigh-Limit bestimmt [10]:

$$q_{max} = 8\pi(\epsilon_0\gamma_{fl}R_{tr}^3)^{1/2}, \quad (2.1)$$







wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante ist. Wird dieser Wert überschritten, zerfällt der Tropfen in weitere feinere Tröpfchen. So lassen sich im ES-Prozess unter bestimmten Bedingungen geladene Tröpfchen mit einer schmalen Größenverteilung im Mikrometer- bis Nanometerbereich erzeugen [3, 11, 12]. Die Randbedingungen, welche die Geometrie des Meniskus und des Strahls sowie die Größe der Tröpfchen steuern, werden im nächsten Abschnitt, 2.1.2, betrachtet.

2.1.2 Betriebsmodi

Im Folgenden werden die Betriebsmodi nach einer Klassifikation von Cloupeau und Prunet-Foch vorgestellt [13]. Eine gegebene Flüssigkeit mit der elektrischen Leitfähigkeit σ_{el} , Viskosität η und γ_{fl} erfährt beim elektrohydrodynamischen Zerstäuben in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und der Flussrate unterschiedliche Betriebsmodi. Dabei wird die genaue Geometrie des Meniskus und der Tröpfchen für den jeweiligen Modus sowie der Übergang zwischen den Modi von den Flüssigkeitseigenschaften beeinflusst. Die Modi können nach zwei Kategorien zusammengefasst werden: mit kontinuierlichem und diskontinuierlichem Flüssigkeitsfluss aus dem Meniskus (Tab. 2.1).

Beim *Dripping-Modus* wird die Bildung von Tröpfchen infolge der Gravitationskraft durch das elektrische Feld unterstützt. Dadurch wird die Ablösefrequenz der Tropfen erhöht

Tab. 2.1: Unterschiedliche Betriebsmodi des elektrohydrodynamischen Zerstäubens mit zugehörigen Betriebsbedingungen bezüglich der Spannung U , der Flussrate Q und der elektrischen Leitfähigkeit σ_{el} (in Anlehnung an [13]).

diskontinuierlicher Fluss			
	Dripping-Modus		
	Bedingungen		
	U : niedrig Q : niedrig, moderat	U : moderat Q : niedrig $\sigma_{\text{el}} < 10^{-6}$	U : moderat Q : moderat $\sigma_{\text{el}} > 10^{-7}$
kontinuierlicher Fluss			
	Cone-Jet-Modus		
	Bedingungen		
	U : hoch Q : niedrig, moderat weiter σ_{el} -Bereich	U : sehr hoch Q : niedrig, moderat weiter σ_{el} -Bereich	U : sehr hoch Q : hoch

und deren Größe reduziert, wobei der Tröpfchendurchmesser durch die Größe der Kapillare limitiert ist und in der Regel größer als diese bleibt. Durch die Verkleinerung des Kapillardurchmessers kann die Größe der Tröpfchen erheblich reduziert werden. Die Ablösefrequenz steigt dagegen. Dieser Modus tritt bei relativ geringen Spannungen auf. Ist das elektrische Feld genügend hoch, nimmt der Meniskus die Form eines Ellipsoids oder Kegels an [13, 14], aus dessen Apex sich ein Tropfen mit einem Durchmesser viel kleiner als der Durchmesser der Kapillare selbst bildet. Dieser *Microdripping-Modus* ist nur bei geringen Flussraten möglich und zeichnet sich durch eine nahezu monodisperse Größenverteilung der Tropfen aus. Die elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit, bei der dieser Modus von Cloupeau und Prunet-Foch beobachtet wurde, liegt unter 10^{-6} S/m. Bei Leitfähigkeiten höher als 10^{-7} S/m [13] und genügend hohen Flussraten [14] kann der *Spindle-Modus*

in Erscheinung treten. Charakteristisch ist hier die Bildung eines spindelförmigen Flüssigkeitsfilaments, das abgeschnürt wird und nachfolgend in Tröpfchen unterschiedlicher Größe zerfällt.

Die Erhöhung der Spannung über einen Schwellenwert bewirkt den Wechsel zu den Modi mit kontinuierlichem Fluss. Der interessanteste und meist untersuchte davon ist der *Cone-Jet-Modus*. Dieser zeichnet sich durch die Bildung eines achsensymmetrischen kegelartigen Meniskus (engl. *cone*) aus, aus dessen Spitze ein dünner kontinuierlicher Strahl emittiert wird. Dieser zerfällt dann in Tröpfchen. Es ist ein stabiler Modus, der für einen weiten Leitfähigkeitsbereich auftreten kann. Aerosole mit einer schmalen Verteilung der Tröpfchengröße können damit erzeugt werden. Die Ausbildung des Flüssigkeitskegels und seiner Form wurden zum ersten Mal von Taylor theoretisch beschrieben [2]. Mit der Annahme, dass die Flüssigkeit ein Leiter ist und somit ihre Oberfläche eine Äquipotentialfläche darstellt, kam er zu dem Ergebnis, dass der konische Meniskus nur dann im Gleichgewicht mit dem elektrostatischen Druck steht, wenn der halbe Öffnungswinkel θ_0 des Kegels $49,3^\circ$ beträgt. Die praktischen Ergebnisse zeigten jedoch die Existenz eines erweiterten Bereichs von Halbwinkeln. Unter Berücksichtigung der durch die geladenen Tröpfchen hervorgerufenen Raumladung bestimmte Fernández de la Mora für den halben Öffnungswinkel einen Bereich von $46^\circ > \theta_0 > 32^\circ$ [15]. Für dielektrische Flüssigkeiten mit einem Permittivitätsverhältnis zum umgebenden Medium im Bereich von $17,6 \leq \epsilon_R/\epsilon_0 \leq \infty$ wurde von Ramos und Castellanos [16] ein noch größerer Bereich von Halbwinkeln $30^\circ \leq \theta_0 \leq 49,3^\circ$ ermittelt. Dabei stellt der Grenzwert $\epsilon_R/\epsilon_0 = \infty$ den Fall für eine perfekt leitende Flüssigkeit dar, mit dem entsprechenden Halbwinkel von $49,3^\circ$. Die Form des Meniskus kann zwischen einem perfekten Kegel und konvex oder konkav gekrümmten Oberflächen variieren [13, 14]. Der entscheidende Parameter dabei ist die elektrische Leitfähigkeit. Bei den relativ gut leitenden Flüssigkeiten wird eine Kegeloberfläche oder eine konvexe Oberfläche eingenommen, bei den wenig leitenden eine konkave. Die Geometrie des Strahls ist auch stark von dieser physikalischen Eigenschaft der Flüssigkeit abhängig. Der Strahl wird mit der höher werdenden Leitfähigkeit kürzer und dünner; die Tröpfchengröße nimmt ab. Weitere maßgebende Parameter sind hier die Viskosität der Flüssigkeit und die Flussrate. Bei den Spannungen leicht unterhalb des kritischen Wertes kommt der *pulsiernede Cone-Jet-Modus* vor. In diesem Fall sind die elektrostatischen Kräfte noch nicht groß genug, um die Oberflächenspannung auf Dauer zu überwinden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass es eine minimale Flussrate gibt, ab der der stabile Cone-Jet-Betrieb möglich ist [17, 18]. Wird die Spannung über den kritischen Wert hinaus weiter erhöht, so kann sich der *Multi-Jet-Modus* ausbilden, bei dem zwei oder mehr Strahlen emittiert werden. Die Anzahl der Strahlen steigt mit der Spannung. Bei dem *Ramified-Jet-Modus* werden mehrere verzweigte Strahlen aus dem verdickten Strahl emittiert. Dieser Modus kann bei hohen Flussraten und hohen Spannungen auftreten.

Zusammenfassend lässt sich mit steigender Spannung folgender Übergang zwischen den Modi festhalten: Dripping, Spindle, Microdripping, Cone-Jet, Multi-Jet [13]. Diese Abfolge gilt für niedrige konstante Flussraten und niedrige Leitfähigkeiten. In dieser Arbeit wird ausschließlich der stabile Cone-Jet-Betrieb ¹ verwendet.

¹ Im weiteren Verlauf der Arbeit wird als Elektrospray das Zerstäuben im Cone-Jet-Betrieb bezeichnet.

2.1.3 Start-Spannung

Für das Einsetzen des Elektrosprays muss die Oberflächenspannung der Flüssigkeit von den durch das elektrische Feld hervorgerufenen Kräften überwunden werden. Der elektrostatische Druck p_E berechnet sich unter Vernachlässigung der tangentialen Feldkomponente (erfüllt an der Spitze [19]) wie folgt [9, 20]:

$$p_E = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_n^2, \quad (2.2)$$

mit der zur Flüssigkeitsoberfläche normalen Feldkomponente E_n und der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 . Die Young-Laplace-Gleichung definiert den Druckunterschied Δp , der zwischen dem Inneren einer infolge der Oberflächenspannung gekrümmten Oberfläche und deren Außenseite herrscht:

$$\Delta p = \gamma_{fl} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.3)$$

wobei R_1 und R_2 die Krümmungsradien der Flüssigkeitsoberfläche sind. Für ein achsensymmetrisches Problem, wie das vorliegende, sind die Krümmungsradien gleich (R_c), sodass gelten muss [20]:

$$\frac{1}{2} \epsilon_0 E_n^2 > \frac{2\gamma}{R_c}. \quad (2.4)$$

Zur analytischen Berechnung des elektrischen Feldes \vec{E} an der Spitze der Flüssigkeitsoberfläche werden verschiedene Ansätze angewendet. So wendeten Jones und Thong die Methode der Spiegelladungen und die Superposition an, um die Feldverteilung zu finden, wobei der Emitter als semi-infinite Linienladung gegenüber einer unendlichen Grundplatte modelliert wurde [12] (vgl. Tab. 2.2). Ein anderer Ansatz ist die Bestimmung des elektrischen Potentials ϕ durch Lösung der Laplace-Gleichung

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2.5)$$

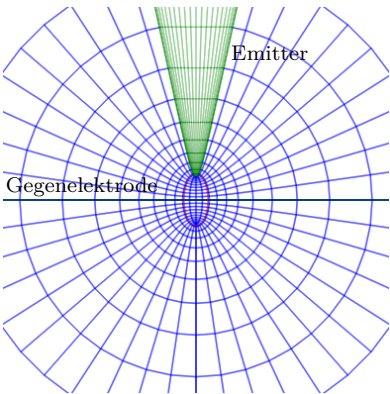
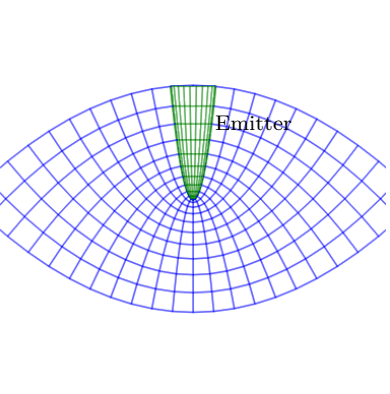
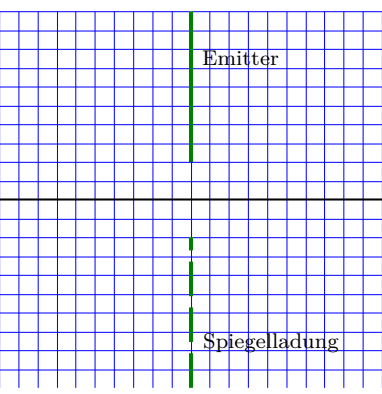
und das Anwenden der Beziehung

$$\vec{E} = -\nabla \phi. \quad (2.6)$$

Es wird dabei in einem orthogonalen Koordinatensystem gearbeitet, das die Elektrodengeometrie möglichst gut wiedergibt. In [20] wird der Emitter als ein Hyperboloid modelliert und prolat-sphäroidale Koordinaten, deren Koordinatenflächen prolata Sphäroide und zweischalige Hyperboloide beschreiben [21], verwendet. Bei der Modellierung der Emitterspitze als Paraboloid wurden in [22] parabolische Koordinaten verwendet. Die Methoden liefern ähnliche Ergebnisse für die elektrische Feldstärke an der Spitze E_{\max} und unterscheiden sich nur in Vorfaktoren (A_1 , A_2). Mit dem Abstand zwischen dem Emitter und der Gegenelektrode d , der angelegten Spannung U und unter Benutzung der Annahme $d \gg R_c$ gilt die Näherung:

$$E_{\max} = \frac{A_1 U}{R_c \ln(A_2 d / R_c)}. \quad (2.7)$$

Tab. 2.2: Modelle zur Berechnung des elektrischen Feldes in einem ES-System.

Emitter: Hyperboloid in prolat-sphäroidalen Koordinaten	Emitter: Paraboloid in parabolischen Koordinaten	Emitter: semi-infinite Linienladung in kartesischen Koordinaten
		
$A_1 = 2, A_2 = 4$ R_c : Krümmungsradius an der Spitze [20]	$A_1 = 2, A_2 = 2$ R_c : Krümmungsradius an der Spitze [22]	$A_1 = \sqrt{2}, A_2 = 4$ R_c : Kapillarradius [12]

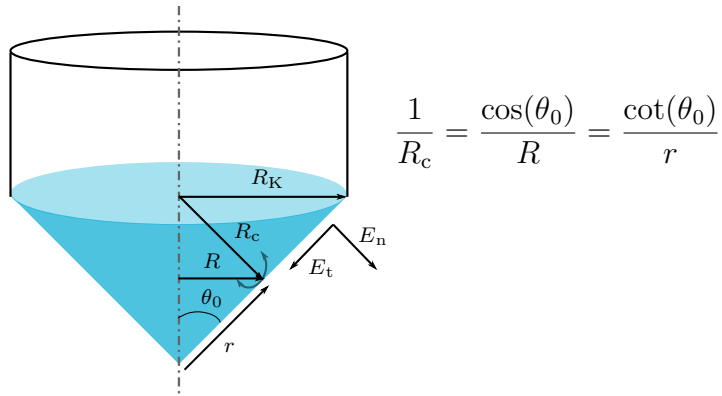
In Tab. 2.2 sind die Modelle und die dazugehörigen Vorfaktoren zusammengefasst. Zu beachten ist, dass im parabolischen Koordinatensystem die Gegenelektrode ebenso eine parabolische Form besitzt. Aus 2.7 und 2.4 sowie mit $A_1 = 2$ und $A_2 = 4$ folgt für die Spannung beim Einsetzen des Elektrosprays U_{Start} [20]:

$$U_{\text{Start}} = \sqrt{\frac{\gamma R_c}{\epsilon_0}} \ln\left(\frac{4d}{R_c}\right). \quad (2.8)$$

Bei einer Kegelform des Meniskus lautet die Bedingung 2.4 [2, 9]:

$$\frac{1}{2} \epsilon_0 E_n^2 = \frac{\gamma \cot(\theta_0)}{r}, \quad (2.9)$$

wobei r die radiale Komponente des sphärischen Koordinatensystems und θ_0 der Halbwinkel des Kegels sind (vgl. Abb. 2.3). Daraus folgt für die normale Komponente des Feldes:

**Abb. 2.3:** Taylor-Kegel in sphärischen Koordinaten (in Anlehnung an [9, 20]).

$$E_n = \sqrt{\frac{2\gamma \cot(\theta_0)}{\epsilon_0 r}}. \quad (2.10)$$

Mit $A_2 = 4$ und der Beziehung

$$\frac{\cot(\theta_0)}{r} = \frac{\cos(\theta_0)}{R_K} \quad (2.11)$$

ergibt sich für U_{Start} nach Gleichsetzen von 2.10 und 2.7 [9]:

$$U_{\text{Start}} = A_1 \sqrt{\frac{2\gamma R_K \cos(\theta_0)}{\epsilon_0}} \ln\left(\frac{4d}{R_K}\right). \quad (2.12)$$

Zu beachten ist, dass R_K den Kapillarradius darstellt.

2.1.4 Elektrospray-Ionisation (ESI): Mechanismen des Tröpfchenzerfalls und der Ionenbildung

Bei der Elektrospray-Ionisation (ESI) werden die Ionen, die in der Lösung vorhanden sind, mittels elektrohydrodynamischer Zertäubung in die Gasphase überführt. Für den Mechanismus der Ionenbildung bei dieser Ionisationsmethode gibt es zwei konkurrierende Modelle: das Modell des geladenen Rückstands nach Dole (engl. *charge residue model*, *CRM*) und das Ionenverdampfungsmodell von Iribarne und Thomson (engl. *ion evaporation model*, *IEM*) [10] (Abb. 2.4).

Beim Modell des geladenen Rückstands nach Dole geht man vom wiederholten sukzessiven Auftreten folgender Ereignisse aus: Verdampfung des Lösungsmittels und der damit zusammenhängenden Schrumpfung des Tropfens und des Zerfalls des Tropfens in kleinere

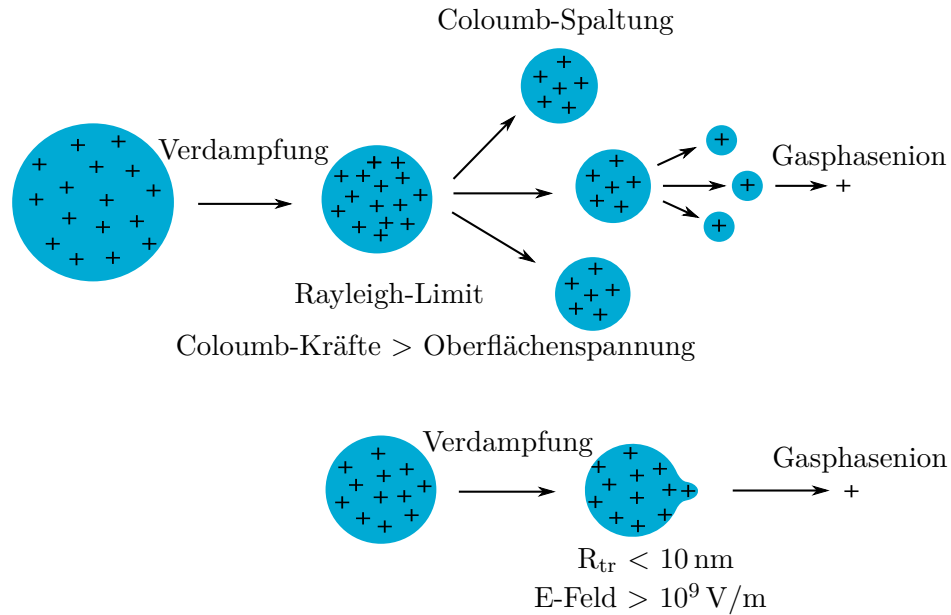


Abb. 2.4: Mechanismen der Bildung von Gasphasenionen (in Anlehnung an [23,24]). Oben: Modell des geladenen Rückstands; unten: Ionenverdampfungsmodell.

Tröpfchen infolge der Coulombschen Abstoßung nach dem Erreichen des Rayleigh-Limits. Letztendlich bleibt in den Tröpfchen idealerweise jeweils ein Molekül zurück. Nach Verdampfen des restlichen Lösungsmittels wird die Ladung auf dieses Molekül übertragen [23]. Ein gasförmiges Ion wird somit erzeugt.

Nach dem von Iribarne und Thomson vorgeschlagenen Ionenverdampfungsmodell ist die Emission eines einzelnen Ions aus den Tröpfchen, die nach Erfahren mehrerer Rayleigh-Instabilitäten Radien von kleiner als 10 nm erreichen, möglich. Die an der Tropfenoberfläche auftretende Feldstärke ist dann so hoch, dass die Energiebarriere, die benötigt wird, um Ionen vom Tropfen zu trennen und in die Gasphase zu überführen, überwunden wird [25, 26]. Die Emissionsrate k der Ionen aus den Tröpfchen ist durch [25]

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta G^*/k_B T} \quad (2.13)$$

gegeben, wobei k_B Boltzmann-Konstante, T Temperatur und h Planck-Konstante sind. ΔG^* ist die Energiebarriere, die zur Ionenverdampfung überwunden werden muss. Diese ist unter anderem von der Solvatisierungsenergie des Ions abhängig. Zu beachten ist, dass es sich hier um die Verdampfung eines Ionenclusters aus einem Ion und der Solvatisierungsschale (in wässrigen Lösungen: $X^+(H_2O)_n$) handelt, und nicht um die eines reinen Ions. Iribarne und Thomson untermauerten ihre Theorie durch experimentelle Ergebnisse [26], allerdings wurden die geladenen Tröpfchen in ihren Versuchen nicht in einem Elektrospay-Prozess erzeugt, sondern durch Atomisierung.

2.1.5 Skalierungsgesetze

Die elektrische Ladung, die in einem ES-System in den Tröpfchen transportiert wird, verursacht einen elektrischen Strom. Aus den experimentellen Ergebnissen und theoretischen Überlegungen schließen Fernández de la Mora und Loscertales in [27] auf die von der Flussrate Q abhängige Gesetzmäßigkeit

$$I = f(\epsilon_{fl}) \sqrt{\frac{\gamma_{fl} \sigma_{el} Q}{\epsilon_{fl}}} \quad (2.14)$$

für den Strom, der beim Zerstäuben von Flüssigkeiten mit relativ hoher elektrischer Leitfähigkeit, $\sigma_{el} \geq 10^{-4} \text{ S/m}$, fließt (γ_{fl} , σ_{el} und ϵ_{fl} sind entsprechend die Oberflächenspannung, die elektrische Leitfähigkeit und die relative Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit). $f(\epsilon_{fl})$ ist eine experimentell bestimmte Funktion der dielektrischen Konstanten, deren Wert für $\epsilon_{fl} \geq 40$ nahezu konstant und gleich 18 ist. Diese Erkenntnis zeigt, dass für diesen Bereich der elektrischen Leitfähigkeit der Strom unabhängig von der angelegten Spannung ist. In [18] wurde von den Autoren für die Skalierungsgesetze zwischen zwei Geltungsbereichen unterschieden. Für Flüssigkeiten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und Viskosität wurde ein zu 2.14 ähnlicher Stromterm theoretisch hergeleitet:

$$I \sim \frac{\sqrt{\gamma_{fl} \sigma_{el} Q}}{(\epsilon_{fl} - 1)^{1/4}}. \quad (2.15)$$

Für Flüssigkeiten mit genügend niedriger Leitfähigkeit und Viskosität gilt hingegen eine $Q^{1/4}$ Abhängigkeit:

$$I \sim \left(\frac{\gamma_{\text{fl}}^3 \epsilon_0 \sigma_{\text{el}} Q}{\rho_{\text{fl}}} \right)^{1/4}, \quad (2.16)$$

mit der Dichte der Flüssigkeit ρ_{fl} . Zwar wurde von Gañán-Calvo *et al.* ein linearer Anstieg der Stromstärke von der Spannung experimentell festgestellt, dieser wurde jedoch wegen des geringen Effekts (6 - 7 %) ignoriert [18]. Andere Gruppen berichten von einer stärkeren Abhängigkeit des Stromes von der angelegten Spannung [9, 28, 29].

Der Durchmesser des emittierten Strahls und die damit zusammenhängende Tröpfchengröße skalieren ebenso mit den Flüssigkeitseigenschaften. Wie für den Strom sind die Ausdrücke für den Strahldurchmesser d_j in [27] und in [18] für gut leitende Flüssigkeiten ähnlich und gehorchen einem $Q^{1/3}$ Gesetz:

$$d_j \sim \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{fl}} Q}{\sigma_{\text{el}}} \right)^{1/3}, \quad (2.17a)$$

$$d_j \sim \left[(\epsilon_{\text{fl}} - 1)^{1/2} \frac{\epsilon_0 Q}{\sigma_{\text{el}}} \right]^{1/3}. \quad (2.17b)$$

Da beim Zerfall des emittierten Strahls für die Größe der primären Tröpfchen d_{tr} die Beziehung

$$\frac{d_{\text{tr}}}{d_j} = 1.89 \quad (2.18)$$

gilt, muss sich der Tröpfchendurchmesser nach demselben Skalierungsgesetz verhalten. Das Verhältnis 2.18 ist für den Rayleigh-Zerfall von ungeladenen Strahlen gültig, wurde jedoch für die mittels Elektrospray erzeugten Tröpfchen ohne große Abweichungen experimentell bestätigt [12, 18, 20]. Für Flüssigkeiten mit geringer Leitfähigkeit und Viskosität wurde für die Tröpfchengröße der Ausdruck:

$$d_{\text{tr}} \sim \left(\frac{\rho_{\text{fl}} \epsilon_0 Q^3}{\gamma_{\text{fl}} \sigma_{\text{el}}} \right)^{1/6} \quad (2.19)$$

hergeleitet [18]. Wie aus den Beziehungen 2.17 und 2.19 ersichtlich ist, lässt sich die Tröpfchengröße durch Erhöhung der Leitfähigkeit der Flüssigkeit σ_{el} und Verringern der Flussrate Q reduzieren. Die Flussrate ist allerdings, wie in 2.1.2 erwähnt, durch die minimale Flussrate Q_{min} begrenzt, bei der noch der stabile Cone-Jet-Betrieb möglich ist. Diese ist durch den experimentell ermittelten Ausdruck

$$Q_{\text{min}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{fl}} \gamma_{\text{fl}}}{\rho_{\text{fl}} \sigma_{\text{el}}}, \quad [27] \quad (2.20a)$$

$$Q_{\text{min}} \sim (\epsilon_{\text{fl}} - 1)^{1/2} \frac{\epsilon_0 \gamma_{\text{fl}}}{\rho_{\text{fl}} \sigma_{\text{el}}} \quad [18] \quad (2.20b)$$

gegeben. Aus den Gleichungen 2.20 und 2.17 folgt für die minimale Tröpfchengröße:

$$(d_{\text{tr}})_{\text{min}} \sim \left(\frac{\epsilon_0^2 \epsilon_{\text{fl}}^2 \gamma_{\text{fl}}}{\rho_{\text{fl}} \sigma_{\text{el}}^2} \right)^{1/3}, \quad (2.21a)$$

$$(d_{\text{tr}})_{\text{min}} \sim \left((\epsilon_{\text{fl}} - 1) \frac{\epsilon_0^2 \gamma_{\text{fl}}}{\rho_{\text{fl}} \sigma_{\text{el}}^2} \right)^{1/3}. \quad (2.21b)$$

Aus dem Verhältnis der Stromstärke zur Flussrate, $\frac{I}{Q}$, lässt sich die spezifische Ladung $\frac{q}{m}$ mit 2.14 zu

$$\frac{q}{m} = \frac{I}{\rho_{\text{fl}} Q} = \frac{f(\epsilon_{\text{fl}})}{\rho_{\text{fl}}} \sqrt{\frac{\gamma_{\text{fl}} \sigma_{\text{el}}}{\epsilon_{\text{fl}} Q}} \quad (2.22)$$

bestimmen. Mit der minimalen Flussrate Q_{min} (2.20a) folgt dann für die maximale spezifische Ladung

$$\left(\frac{q}{m} \right)_{\text{max}} = \frac{f(\epsilon_{\text{fl}})}{\sqrt{\epsilon_0 \rho_{\text{fl}}}} \frac{\sigma_{\text{el}}}{\epsilon_{\text{r}}}. \quad (2.23)$$

2.2 Materialien und Methoden

2.2.1 SU-8

SU-8 ist ein auf Epoxidharz basierender Fotoresist. Entwickelt 1989 von IBM [30] findet dieser prominenteste Vertreter der Negativlacke² aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften wie chemischer und thermischer Beständigkeit, mechanischer Stabilität sowie optischer Transparenz vielfältige Anwendungen in der Mikrosystemtechnik. Unter anderem wird er zur Herstellung von mikrofluidischen Systemen [31–37]; freistehenden mechanischen Strukturen wie Cantilever oder Gripper [38–41]; optischen Komponenten wie Wellenleiter oder Koppler [42, 43] sowie in der LIGA-Abformung [44] verwendet. Wegen seiner Biokompatibilität kommt SU-8 auch in biomedizinischen Anwendungen zum Einsatz [45].

2.2.1.1 Zusammensetzung

Der SU-8-Lack setzt sich aus den drei Hauptbestandteilen: Harz, Fotoinitiator und Lösungsmittel zusammen. Das bei SU-8 verwendete Epoxidharz ist EPON-Resin, dessen Oligomer aus vier polymerisierten Bisphenol-A-Derivaten (Diglycidylether von Bisphenol-A) besteht [46, 47] (Abb. 2.5). Jedes Molekül trägt an seinen Enden zwei Epoxid-Gruppen, sodass insgesamt acht von diesen funktionellen Gruppen pro Monomergruppe vorhanden sind. Die hohe Funktionalität resultiert in einem hohen Grad an Quervernetzung, was

² Als Negativlacke werden Lacke bezeichnet, bei denen belichtete Stellen in der Entwicklerlösung nicht löslich sind.

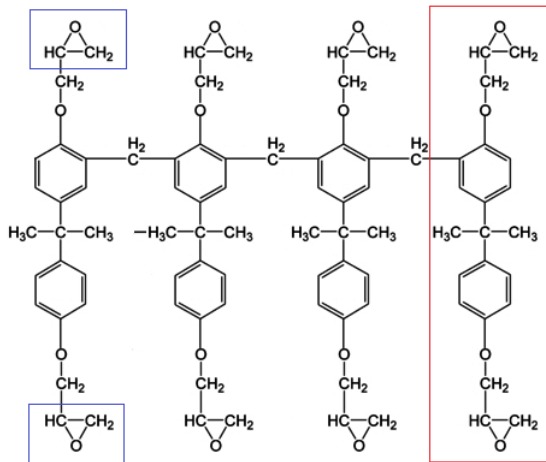


Abb. 2.5: SU-8-Molekül (in Anlehnung an [56]). Rot: Diglycidylether von Bisphenol-A, blau: Epoxidgruppe.

Tab. 2.3: Physikalische Eigenschaften von SU-8.

Young'scher Modul, E	2 GPa [57], 4,02 - 4,95 GPa [30]
Glasübergangstemperatur, T_g (unvernetzt)	50 - 55 °C [30]
Glasübergangstemperatur, T_g (vernetzt)	>200 °C [30]
Thermischer Ausdehnungskoeffizient, CTE	52 ppm/°C [30, 57]
Wärmeleitfähigkeit, κ	0,2 W/mK [30, 57]
Thermische Stabilität	279 - 311 °C [57], 380 °C [30]
Brechungsindex, n	1,67 - 1,8 [30]
elektrische Durchschlagsfestigkeit	1,15 MV/cm [57], 4,43 MV/cm [58]

dem fertig prozessierten SU-8-Lack mechanische und thermische Stabilität sowie chemische Resistenz verleiht [30, 48] (vgl. Tabelle 2.3). Sein geringes Molekulargewicht wirkt sich positiv auf die Löslichkeit aus, sodass Resiste mit hoher Konzentration (Verhältnis Feststoffanteil zu Lösungsmittel) hergestellt werden können [30, 49]. Die hohen möglichen Viskositäten kombiniert mit der niedrigen optischen Absorption im UV-Bereich erlauben die Auftragung und hochauflösende Strukturierung von dicken Schichten [47, 50, 51]. So sind bei Mehrfachbelackung oder Casting-Verfahren Strukturböhen von bis zu 2 mm möglich [30, 52]; hohe Aspektverhältnisse bis zu 40:1 werden berichtet [30, 51, 53]. Yang und Wang konnten durch Nutzung von optimalen Wellenlängen und Einsetzen einer Methode zur Kompensation des Luftspalts bei der Belichtung sogar Aspektverhältnisse von 190 erreichen [52]. Das Harz wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Bei der 2000 Serie und der neuesten 3000 Serie der SU-8-Lacke von *MicroChem Corp.* wird Cyclopentanone (C_5H_8O) als Lösungsmittel verwendet. Dieses erbrachte aufgrund seiner niedrigeren Oberflächenspannung und schnelleren Verdampfungsrate eine Verbesserung bezüglich der Adhäsion und der Beschichtungsqualität im Vergleich zu dem Vorgänger Gamma-Butyrolacton (GBL) [54, 55]. Kommerziell sind SU-8-Lacke in breit gefächerten Viskositäten erhältlich, sodass Schichten mit Dicken von 1 bis 300 μm in einem Schleudergang hergestellt werden können. Als Fotoinitiator wird 10 wt% des Salzes Triarylsulfonium-Hexafluoroantimonat beigemischt [30]. Dieses erzeugt bei der Belichtung eine starke Säure (Fotosäuregenerator, *PAG*), die als Katalysator für die kationische Polymerisation dient [47].

2.2.1.2 Fotolithografische Strukturierung von SU-8

Die Folge der zur fotolithografischen Strukturierung notwendigen Prozessschritte ist in Abb. 2.6 schematisch dargestellt. Im Folgenden werden die wichtigsten Schritte kurz erläutert. Die Strukturierung beginnt mit der *Belackung* eines Substrats. Die gängige Methode dafür ist das Aufschleudern an einem Spin-Coater. Dabei wird die Schichtdicke von der Viskosität sowie von den Drehparametern wie Geschwindigkeit, Beschleunigung

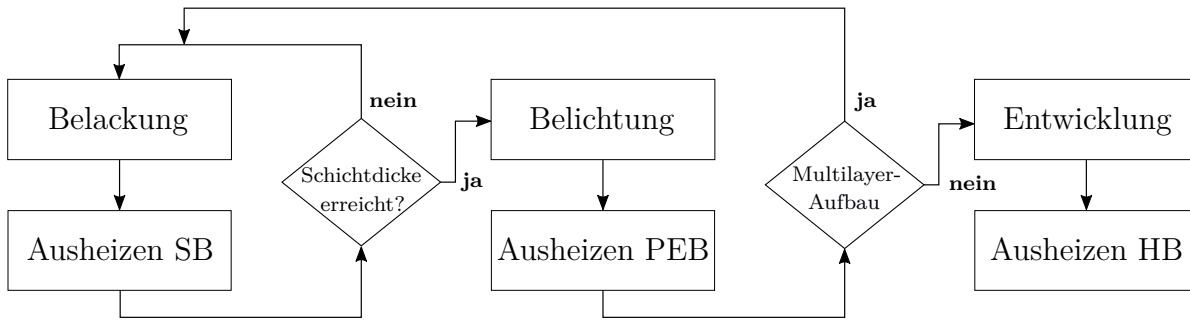


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Prozessschrittfolge bei der SU-8-Strukturierung.

und Dauer bestimmt. Zu beachten ist, dass längere Drehzeiten und höhere Geschwindigkeiten der Schichthomogenität zu Gute kommen [33, 59]. Die Auftragung einer dicken Lackschicht in mehreren aufeinanderfolgenden Lagen wirkt sich dagegen negativ auf die Homogenität der Schichtdicke aus [60]. In einem Heizschritt, an dieser Stelle der Prozesskette *Soft-Bake* (*SB*) genannt, wird das Lösungsmittel größtenteils ausgetrieben. Ausgeführt wird dieser auf einer Heizplatte in zwei Schritten: bei 65 °C und 95 °C. Die Dauer des Backens ist von der Schichtdicke abhängig. Ausheizen in einem Ofen ist möglich, ist jedoch wegen Bildung einer Haut, die das Verdampfen aus dem Inneren der Lackschicht verhindert [30, 48], nicht ratsam. Es wird empfohlen den Lack keiner großen Temperaturänderung auszusetzen und beim Heizen und Abkühlen lineare Temperaturrampen zu verwenden [61]. Im Schritt *Belichtung* wird der Lack lokal durch eine Fotomaske den UV-Strahlen (bzw. Röntgenstrahlen, Elektronenstrahlen) ausgesetzt. Dabei zerfällt der Triarylsulfonium-Hexafluoroantimonat in die starke Lewis-Säure, Hexafluorantimonsäure (HSbF_6) und Nebenprodukte [30]. SU-8 ist ein chemisch verstärkter Lack, d.h. ein durch ein fotochemisches Ereignis generierter Katalysator (Lewis-Säure) löst eine Kaskade von chemischen Reaktionen aus [62]. Die Säure liefert die für die kationische Polymerisation notwendigen Protonen. Die Belichtungs-dosis ist ein kritischer Parameter bei der SU-8-Prozessierung. Diese sollte hoch genug sein, um genügend Fotosäure zur Gewährleistung der Quervernetzung in der Tiefe zu produzieren und somit für eine gute Haftung auf dem Substrat zu sorgen. Auf der anderen Seite kann eine Überbelichtung zur Verbreiterung der Strukturen führen [30]. Da die optische Absorption des SU-8-Lacks für Wellenlängen unter 350 nm stark ansteigt, sollte bei Benutzung einer breitbandigen Lichtquelle wie der Quecksilberdampf-lampe ein Langpass-Filter verwendet werden. Ansonsten führt die starke Absorption zur Überbelichtung der oberen Bereiche des SU-8-Lacks, was in einem sogenannten *T-topping*-Profil resultiert [30, 48]. Im nachfolgenden *PEB*-Heizschritt (*post exposure bake*) erfolgt der eigentliche Vernetzungsprozess. Die aufgrund ihrer Polarität und der hohen Ringspannung reaktionsfreudigen Epoxidringe [63] werden geöffnet, indem das freigesetzte H^+ -Ion den Sauerstoff der Epoxidgruppe angreift und diese protoniert. Das entstandene Carbokation kann mit einer weiteren Epoxidgruppe reagieren und diese wiederum unter Ringspaltung protonieren usw. [64] (s. Abb. 2.7). Bei diesen Cross-Linking-Reaktionen wird die Fotosäure regeneriert und steht für weitere Reaktionen zur Verfügung. Die über die Glasübergangstemperatur von $T_g = 55\text{ °C}$ hinausgehenden Temperaturen beim PEB dienen einerseits zur Erhöhung der Beweglichkeit der Epoxidharzmoleküle, andererseits zur Unterstützung der Diffusion der Säuremoleküle [49]. In diesem Prozessschritt kommt es zur Verdichtung des Materials, was mit einem Volu-

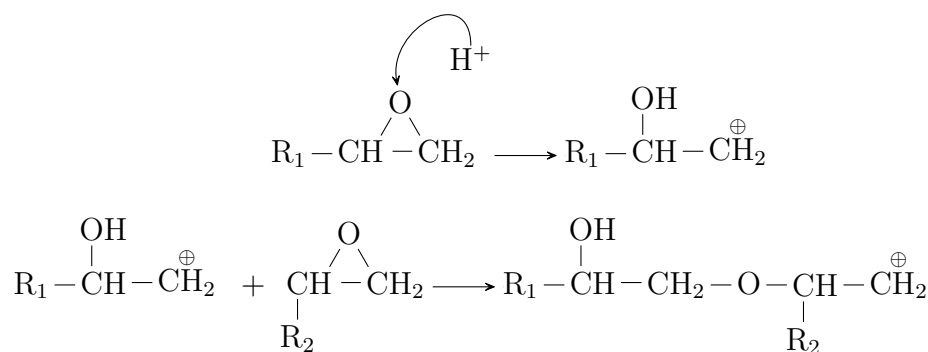


Abb. 2.7: Vernetzungsreaktionen bei der kationischen Polymerisation von SU-8 (in Anlehnung an [64, 66]). Oben: Öffnung des Epoxidrings und Bildung eines Carbokations. Unten: Vernetzung zwischen zwei Epoxid-Gruppen.

menschwund verbunden ist [65]. Das führt zu inneren Spannungen in der Lackschicht. Hinzu kommt die thermisch induzierte Spannung infolge der wesentlich unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SU-8-Lack und Silizium [30, 65]. Dies kann Rissbildung und Delamination der Lackschicht verursachen. Aus diesem Grund ist beim PEB-Temperaturzyklus auf niedrige Heiz- und Kühlraten zu achten [51, 65]. Nach Williams und Wang ist das langsame Abkühlen – Abkühlraten so gering wie 8,5 °C/h – besonders wichtig für eine gute Strukturqualität mit hohem Aspektverhältnis [51]. Anschließend wird der nicht belichtete Lack in einer *Entwicklerlösung* (PGMEA) entfernt [30]. Um die Diffusion der Entwicklermoleküle und des gelösten Lacks zu unterstützen und somit die Entwicklung zu beschleunigen, kann geheizt und gerührt werden. Für die Strukturen mit einem hohen Aspektverhältnis werden Ultra- und Megaschallbäder verwendet. Wobei das letztere wegen hoher Frequenzen günstiger ist, da keine Schwingungen in den Strukturen angeregt werden [48]. Nach dem Abschluss der Strukturierung kann der Lack in einem zusätzlichen Heizschritt *Hard-Bake* (HB) weiter vernetzt werden und dadurch an Stabilität und Widerstandsfähigkeit gewinnen. Dies erfolgt bei Temperaturen von 150–200 °C.

Wie im Blockdiagramm aus Abb. 2.6 zu sehen ist, können SU-8-Strukturen aus mehreren strukturierten Schichten aufgebaut werden, indem man sukzessiv die Schritte Belackung, SB, Belichtung und PEB durchführt. Alle Schichten werden dann gemeinsam entwickelt. So können 3D-Strukturen hergestellt werden.

2.2.2 Polarisationsmikroskopie

In der Polarisationsmikroskopie wird das polarisierte Licht zur Visualisierung von Objekten mit kristalliner Ordnung verwendet. Dabei wird die Eigenschaft der Doppelbrechung zur Kontrasterzeugung genutzt. Doppelbrechung tritt bei anisotropen Materialien auf und beruht auf der Abhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit bzw. des Brechungsindex von Licht von der Polarisations- und Ausbreitungsrichtung infolge der inneren molekularen Ordnung [67]. In einem doppelbrechenden Medium wird das einfallende Licht in zwei Strahlen – einem ordentlichen und einem außerordentlichen – aufgeteilt, die zueinander und zu der Ausbreitungsrichtung senkrecht schwingen und sich mit verschiedenen Ge-

schwindigkeiten – langsame und schnelle Achsen – fortpflanzen [68]. Daraus resultiert beim Verlassen des doppelbrechenden Objekts ein Gangunterschied (engl. *retardance*) [68]:

$$\Gamma = (n_e - n_o)z, \quad (2.24)$$

mit Brechungsindizes n_e , n_o für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl und der Objektdicke z . Dieser Gangunterschied kann durch Interferenz der beiden Strahlen beim Durchgehen eines Analysators sichtbar gemacht werden. Die Doppelbrechung kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen wird bei kristallinen Materialien wie Kalkspat die Eigendoppelbrechung durch asymmetrische Polarisierbarkeit der chemischen Bindungen hervorgerufen. Zum anderen kommt es durch die Orientierung von makromolekularen Gebilden mit Dimensionen im Bereich der Lichtwellenlänge – zelluläre Strukturen wie Filamente der Myofibrillen, Spindelfasern – zur Formdoppelbrechung. Bei der Spannungsdoppelbrechung erzwingt die mechanische Kraft die Ausrichtung der Moleküle, z. B. gedehnte Polymer-Folien [68].

Das Polarisationsmikroskop stellt ein Lichtmikroskop mit zusätzlich eingebautem Polarisator und Analysator dar (Abb. 2.8). Polarisator und Analysator weisen zueinander gekreuzte lineare Polarisationen auf, sodass eine Auslöschung des Lichts stattfindet [68, 69]. Beim Durchgehen des Lichts durch eine doppelbrechende Probe zwischen den gekreuzten Polarisatoren wird durch Aufteilung des Strahls in zwei senkrecht zueinander schwingende Wellen eine in Durchlassrichtung vom Analysator schwingende Komponente generiert [70]. Die doppelbrechenden Strukturen erscheinen daher hell auf dunklem Hintergrund. Beim Rotieren der Probe gibt es vier Positionen, bei denen eine Auslöschung auftritt und zwar bei der Orientierung der langsamen bzw. schnellen Achse parallel zum Polarisator [69, 70]. Für die quantitativen Untersuchungen wird ein Kompensator – ein optisches Bauelement, das eine zusätzliche Verzögerung einbringt – benötigt [68]. Damit lassen sich die langsame und schnelle Achsen bestimmen, quantitative Messung des Gangunterschieds durchführen und die Visualisierung von schwach doppelbrechenden Proben verbessern [69].

In dieser Arbeit wird das LC-PolScope³ zur Visualisierung von mittels Elektrospray auf Glas abgeschiedenen Proben benutzt. LC-PolScope ist eine Weiterentwicklung des konventionellen Polarisationsmikroskops, bei dem anstelle von linear polarisiertem Licht nahezu monochromatisches Licht mit zirkularer Polarisation benutzt wird und der Kompensator durch einen Universalkompensator, bestehend aus zwei elektronisch steuerbaren Flüssigkristall-Verzögerungsplatten (engl. *liquid crystal*, *LC*) mit veränderlicher Verzögerung, ersetzt wird [69]. Dadurch lassen sich beliebige Polarisationen erzeugen. Eine Reihe von Rohdaten bei verschiedenen Einstellungen des Universalkompensators wird aufgenommen und mittels Software zu Bildern verrechnet, die die Verzögerung und die Orientierung in jedem Bildpunkt darstellen [69]. Somit erlaubt diese Methode eine schnelle, nicht-invasive, hochauflösende Abbildung von biologischen Proben ohne Benutzung von Farbstoffen.

³ Bildverarbeitung: *CRI Abrio System* von *LOT-Oriel*; Mikroskop: *AxioObserver Z1* von *Zeiss*.

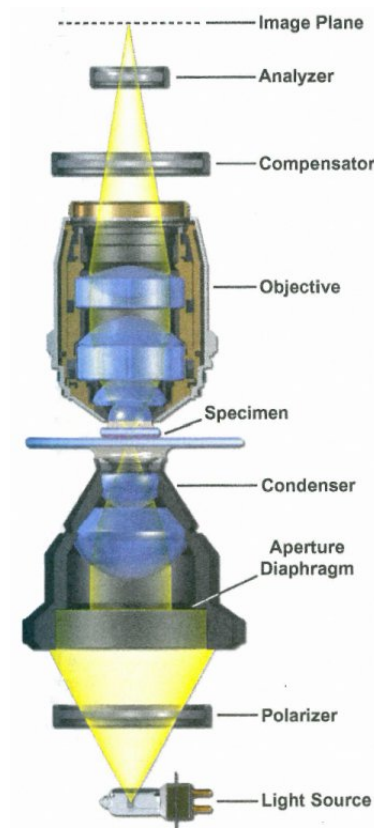


Abb. 2.8: Aufbau eines Polarisationsmikroskops [68].

2.2.3 Phasenkontrastmikroskopie

Die Phasenkontrastmikroskopie wird zur Abbildung von transparenten Präparaten, wie z. B. lebenden Zellen, ohne Benutzung von Farbstoffen verwendet. Solche Proben absorbieren nahezu kein Licht und können daher keinen Amplitudenkontrast erzeugen [68]. Das Licht erfährt jedoch beim Durchlaufen der Probe eine von dem Brechungsindex und der Objektdicke abhängige Phasenverschiebung. Diese Phasenverschiebung wird bei der Phasenkontrastmikroskopie in Amplitudenunterschied umgewandelt [68], um einen Helligkeitskontrast zwischen Objekt und Hintergrund zu erzeugen. Dazu ist das Phasenkontrastmikroskop im Vergleich zum Lichtmikroskop mit einer zusätzlichen Ringblende vor dem Kondensor und einem Phasenring (eingebaut im Objektiv) ausgestattet. Die Ringblende dient zur Beschränkung des Hintergrundlichts auf einen definierten Bereich im Beugungsbild und somit zur räumlichen Trennung von direktem Hintergrundlicht und dem durch die Probe gebeugten Licht [68]. Der Polarisationsring verschiebt die Phase des direkten Lichts um $+\lambda/4$ und vermindert dessen Intensität um ca. 70 %. Da die Proben in den meisten Fällen eine Verzögerung von $\lambda/4$ verursachen, kommt es in der Bildebene zur destruktiven Interferenz der beiden Wellen [68]. Das Objekt erscheint dunkel auf hellem Hintergrund (positiver Phasenkontrast). Wird die Phase des Hintergrundlichts so manipuliert (Verschiebung um $-\lambda/4$), dass keine Phasendifferenz vorliegt, ist die Interferenz konstruktiv und das Objekt wird heller als der Hintergrund (negativer Phasenkontrast).

2.2.4 Niedervakuum-Rasterelektronenmikroskopie/ESEM

Das Niedervakuum-Rasterelektronenmikroskop (*environmental scanning electron microscope, ESEM*) ist eine spezielle Ausführung des Rasterelektronenmikroskops, die die Abbildung von nicht leitenden bzw. nicht vakuumbeständigen Proben, wie z.B. hydrierten biologischen Proben, erlaubt. Der ESEM-Aufbau, bestehend aus einer Elektronenquelle, elektromagnetischen Linsen und Ablenkspulen zur Fokussierung und Rasterung des Elektronenstrahls sowie den Detektoren, ist mit dem des konventionellen Geräts weitgehend identisch. Der Unterschied besteht in der Aufteilung der Elektronensäule und der Probenkammer in verschiedene Druckregionen, die durch Blenden voneinander getrennt sind [71]. Das erlaubt den Betrieb der Elektronenquelle und Führung des Elektronenstrahls im Hochvakuum (bis zu 10^{-5} Pa), um die Streuung von Elektronen zu vermeiden, während sich die Probe in einer Gasatmosphäre bei höheren Drücken (bis zu 2660 Pa) befindet [71]. Außerdem müssen die Detektoren an die neuen Druckbedingungen angepasst werden. Das Gas (z. B. Luft, Wasserdampf, Argon, Stickstoff usw.) selbst wird hier zur Signalverstärkung genutzt. Die aus der Probe emittierten Sekundärelektronen werden zum positiv vorgespannten Detektor beschleunigt. Auf ihrem Weg wechselwirken die Elektronen mit den Gasmolekülen, dabei werden die letzteren ionisiert. So werden kaskadenartig weitere Elektronen erzeugt und das Signal verstärkt [71] (Abb. 2.9). Die positiven Gasionen werden dagegen auf die Probe gelenkt, wodurch die Aufladung teilweise aufgehoben wird. Durch das Vorhandensein einer Gasatmosphäre können Umgebungsbedingungen wie Druck und Feuchtigkeit definiert werden. Somit ist das ESEM ein mächtiges Instrument nicht nur zur Untersuchung von Isolatoren und biologischen Proben ohne Präparation, sondern auch zur Durchführung von in situ-Experimenten wie mechanischen [72] und thermischen Untersuchungen [73, 74] sowie zur Beobachtung von dynamischen biologischen Prozessen [75], Benetzungsuntersuchungen [76] und Nanofabrikation [73, 77].

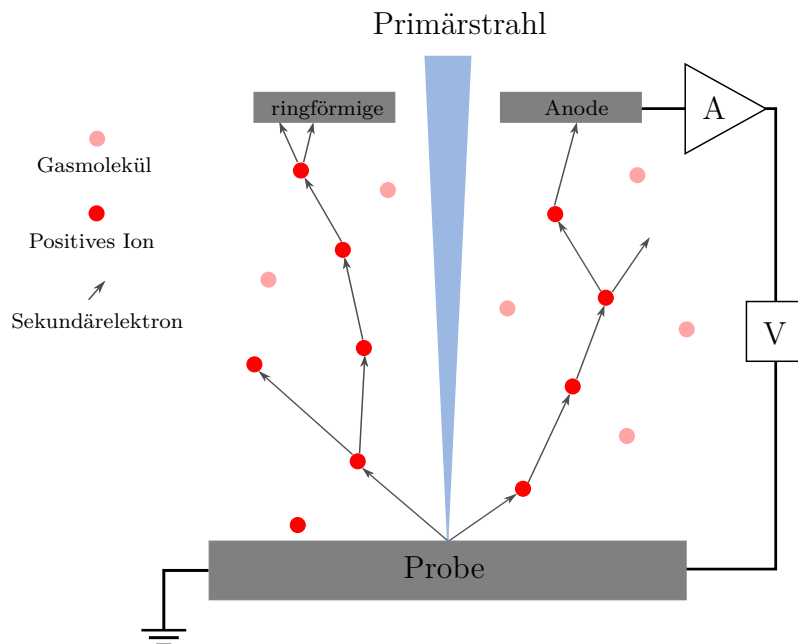


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Signalverstärkung zur Detektion von Sekundärelektronen bei ESEM (in Anlehnung an [71]).

2.2.5 Zugversuch

In einem Zugversuch wird ein Zugstab aus dem zu prüfenden Material bis zum Zerreißen beansprucht. Dabei können verschiedene mechanische Eigenschaften eines Materials wie Elastizitätsmodul, Elastizitätsgrenze, Zugfestigkeit usw. aus dem aufgenommenen Kraft-Verlängerungs-Diagramm (oder geometrieunabhängigen Spannungs-Dehnungs-Diagramm) ermittelt werden [78]. In dieser Arbeit wird der Zugtest zur Beurteilung der Stärke des adhäsiven Bondes herangezogen. Dazu wird an einer Zugprüfmaschine⁴ der gebondete Stack aus Si/SU-8/Si auseinander gezogen, bis der Bond bricht. Die dafür benötigte Kraft ist ein Maß für die Bondstärke. Zur Durchführung des Zugversuchs wird der Stack zwischen zwei Probenhalter aus Edelstahl geklebt⁵ (2.10a). Um die vertikale Richtung der Kraftausübung zu gewährleisten, werden die Probenhalter kardanisches in der Maschine aufgehängt. Alle Zugversuche erfolgen bei einer Ziehgeschwindigkeit von 100 $\mu\text{m}/\text{min}$, die Vorkraft beträgt dabei 20 N. Die Proben für den Zugversuch sind 15 mm \times 15 mm große gebondete Si/SU-8/Si-Stacks, wobei der SU-8-Lack eine Fläche von 11 mm \times 11 mm in der Mitte einnimmt (Abb. 2.10b). Die Dicke des SU-8-Lacks ist 100 μm : 50 μm auf dem jeweiligen Bondpartner.

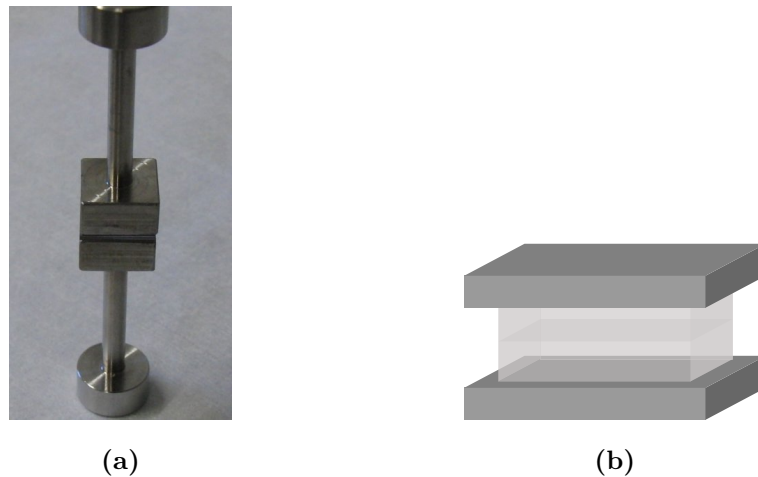


Abb. 2.10: Probe für Zugversuch: a) Eine Zugversuchprobe geklebt zwischen zwei Probenhalter; b) Schematische Darstellung des Si/SU-8/Si-Stacks.

⁴ 1446 von Zwick.

⁵ Zwei-Komponenten-Epoxidkleber *Endfest 300 (UHU plus)*, ausgehärtet bei 60 °C für 60 min.

3 Anwendungen und Stand der Technik

Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über die möglichen Anwendungen des Elektrospray-Verfahrens gegeben. Auf die Materialabscheidung wird anschließend näher eingegangen. Zum Abschluss werden einige bestehende Arbeiten zur Miniaturisierung von Emittlern bzw. von Elektrospray-Systemen vorgestellt.

3.1 Anwendungen des Elektrospray-Verfahrens

Mittlerweile existieren vielfältige Anwendungen für das ES-Verfahren, z. B. in den Bereichen Analytik und Sicherheit, Raumfahrt (elektrostatische Antriebe) sowie Materialabscheidung.

Im Kapitel 2 wurde bereits über die Möglichkeit der Erzeugung von Gasphasenionen aus der flüssigen Phase gesprochen. Der Einsatz der Elektrospray-Ionisationsmethode (ESI) ist in der Massenspektrometrie (MS) von besonderer Bedeutung. Als schonendes Verfahren erlaubt es die Ionisation von fragilen biologischen Makromolekülen ohne oder mit wenig Fragmentierung [5, 23]. Die ersten Entwicklungen der ESI gehen auf Dole's Arbeit von 1968 zurück [23], allerdings konnte man zur damaligen Zeit die für Dole interessanten einfach geladenen Molekülmassen von mehreren Tausend Dalton nicht detektieren. Der Gruppe von Fenn gelang es in den 1980er Jahren, die Probleme zur Detektion zu lösen und die ESI-Technologie zu etablieren, wofür es 2002 einen Nobelpreis für Chemie gab. Heute ist ESI eine der am häufigsten eingesetzten Ionisationsmethoden in der Massenspektrometrie. Die Erzeugung von mehrfach geladenen Ionen bei der ESI erlaubt wegen der Komprimierung der $\frac{m}{q}$ -Werte die Analyse von hochmolekularen Proben, wie Proteinkomplexen [79]. Außerdem zeichnet sich dieses Verfahren durch einen geringen Probenverbrauch aus.

Das Prinzip des Elektrosprays kann auch zur Realisierung von kolloidalen elektrostatischen Antrieben für Mikroraumsonden oder Mikrosatelliten (1 - 20 kg) verwendet werden [80–82]. Der Schub bei diesen Kolloidantrieben wird durch die beschleunigten geladenen Tröpfchen beim Verlassen des ES-Systems erzeugt. Um nennenswerte Schübe zu erzielen, werden hier mehrere Kapillaren zu einem Array angeordnet [20, 81]. Kolloidantriebe sind in der Lage, Schübe im μN - bis mN -Bereich mit einer Auflösung von Submikron-Newton zu erzeugen [83, 84]. Dazu muss das ES-System mit einer zusätzlichen Beschleunigungselektrode ausgestattet werden, um die Einstellungen bezüglich der Endgeschwindigkeit der Tröpfchen bei konstanter Extraktionsspannung vornehmen zu können. Dies erlaubt einen stabilen Sprühvorgang mit einem variablen Schub [81, 85]. Aus der Beziehung 2.22 für die spezifische Ladung und mit der Definition des Schubs

für elektrostatische Antriebe [86] ergibt sich eine Abschätzung für den Schub F eines Kolloidantriebs [87]:

$$\vec{F} = \frac{dm}{dt} \vec{v}_{\text{tr}}, \quad (3.1a)$$

$$F = Q \rho_{\text{fl}} v_{\text{tr}} = Q \rho_{\text{fl}} \sqrt{\frac{2V_{\text{a}} q}{m}}, \quad (3.1b)$$

$$F \sim \sqrt{2V_{\text{a}} \rho_{\text{fl}} f(\epsilon_{\text{fl}})} \left(\frac{\gamma_{\text{fl}} \sigma_{\text{el}}}{\epsilon_{\text{fl}}} Q^3 \right)^{1/4}, \quad (3.2)$$

mit der Beschleunigungsspannung V_{a} und der Endgeschwindigkeit der Tropfen v_{tr} . Daraus folgt mit der Erdbeschleunigung g für das Maß der Treibstoffeffizienz – den spezifischen Impuls I_{s} :

$$I_{\text{s}} = \frac{F}{g \frac{dm}{dt}}, \quad (3.3)$$

$$I_{\text{s}} \sim \frac{1}{g} \sqrt{\frac{2V_{\text{a}} f(\epsilon_{\text{fl}})}{\rho_{\text{fl}}}} \left(\frac{\gamma_{\text{fl}} \sigma_{\text{el}}}{\epsilon_{\text{fl}} Q} \right)^{1/4}. \quad (3.4)$$

Für hohe spezifische Ladungen kann der gewichtsspezifische Impuls der Kolloidantriebe hohe Werte erreichen, 500 - 1500 s im Tröpfchenbetrieb und bis zu 6000 s im rein ionischen Betrieb [20]. Ein anderer Vorteil der Kolloidantriebe ist die Möglichkeit eines bipolaren Modus, d.h. es werden alternierend positive und negative Ladungen erzeugt, was die Notwendigkeit eines externen Neutralisators erübrigt [80]. Satellitenantriebe mit so geringen Schüben wurden erst mit den neu gestellten Missionen, wie z. B. LISA (engl. *laser interferometer space antenna*) zur Detektion von Gravitationswellen [81, 88] interessant. Diese Missionen verlangen eine hochpräzise Positionierung der einzelnen Satelliten zueinander im Rahmen eines Formationsfluges.

Im Gebiet Sicherheitstechnik kommt das ES-Verfahren bei der Spurendetektion zum Einsatz. Die das Elektrospray-System verlassenden geladenen Tröpfchen werden auf eine Oberfläche mit einer Analytlösung hin beschleunigt, wo eine Übertragung der Ladung auf die Analytmoleküle und deren Desorption stattfinden (engl. *desorption electrospray ionization*, *DESI*). Die so erzeugten Sekundärionen werden in einen Massenspektrometer geleitet und untersucht. So können explosive Stoffe und Chemikalien in kleinen Mengen innerhalb kurzer Zeit (< 5 s), ohne besondere Probenpräparation detektiert werden [89]. DESI kann ebenso für diagnostische Zwecke, z. B. Krebserkennung, genutzt werden [90].

Weitere Anwendungsgebiete sind Lackierung, Zerstäubung von Pflanzenschutzmitteln [23], Medikamenteninhalation [91] und Materialabscheidung. Das letztere wird im Folgenden näher betrachtet.

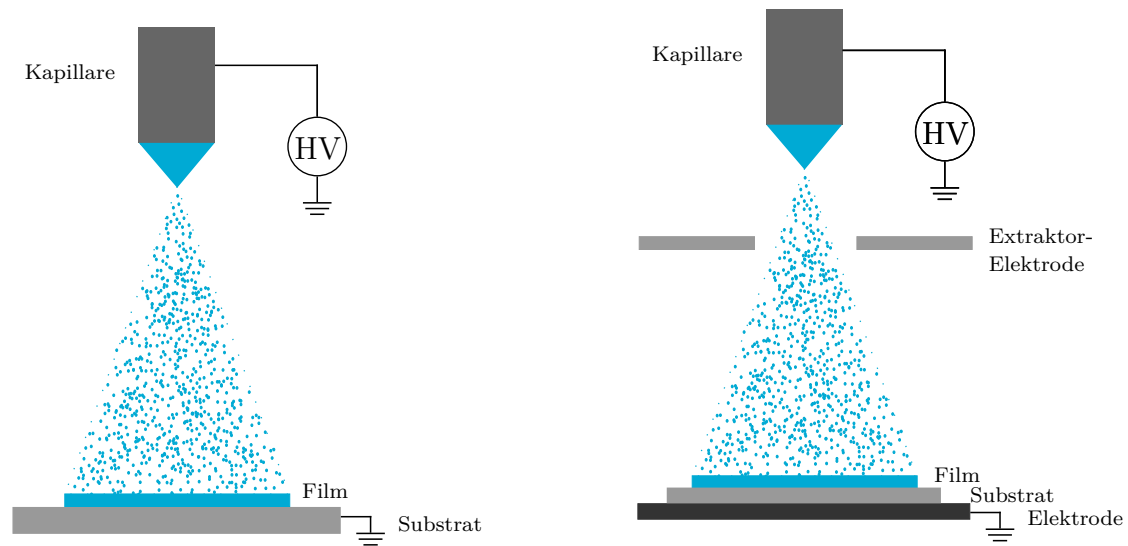
3.1.1 Materialabscheidung mittels ESD

Wie aus den Betrachtungen in Kapitel 2 hervorgeht, lassen sich beim ES-Prozess feine geladene Tröpfchen mit enger Größenverteilung erzeugen. Die Größe der Tröpfchen kann

mit Parametern wie der angelegten Extraktionsspannung, Flussrate, den physikalischen Eigenschaften der zerstäubten Lösung sowie den Geometrieparametern des ES-Systems gesteuert werden. Diese Fähigkeit wird zur Dünnschichtabscheidung *ESD* (engl. *electrospray deposition*) genutzt. Mit dieser Methode können anorganische Materialien wie Metalle [3], Metalloxide [3, 92], Keramiken [93] sowie organische Verbindungen [94], Polymere [95, 96], Biomakromoleküle [4] oder aktive biologische Substanzen wie DNA, Proteine [7, 97] abgeschieden werden. Die Anwendungen für mittels Elektrospray erzeugte Dünnschichten liegen in der Nuklearphysik, Herstellung von Brennstoffzellen, Solarzellen, Lithium-Batterien, elektronischen Bauelementen und in der Biotechnologie (biokompatible Beschichtungen, Bio-Chips). Eine spezielle Ausführung der Elektrospray-Abscheidung ist das Elektrospraying. Hier findet kein Zerfall des Strahls in Tröpfchen statt, sondern es werden feine Fasern beim Verdampfen des Lösungsmittels gebildet [98]. Dieser Vorgang erfolgt bei viskosen Polymer-Lösungen mit hohen Konzentrationen [95].

Das abzuscheidende Material wird in einem Lösungsmittel gelöst und direkt auf das Substrat zerstäubt. Es kann auch eine Präkursor-Lösung genutzt werden, bei deren Dekomposition oder Reaktion mit anderen Verbindungen (gleichzeitig erzeugt z. B. in einem parallelen Elektrospray) der gewünschte Stoff entsteht [3]. Diese Prozesse können auf dem geheizten Substrat oder im erhitzten Gas ablaufen. Die Verdampfung des Lösungsmittels kann aktiv durch einen Gasfluss (Trockengas) unterstützt werden. Die Abscheiderate ist durch die Einstellung der Spannung, der Flussrate sowie der Konzentration des abzuscheidenden Materials in der Lösung steuerbar [92]. Das Substrat fungiert bei ESD als Gegenelektrode des ES-Systems (Abb. 3.1a). Für isolierende oder elektrisch empfindliche Substrate kann eine Konfiguration mit einer zusätzlichen Extraktionselektrode benutzt werden (Abb. 3.1b). Weiterhin lässt sich bei der Verwendung der Wechselspannung durch abwechselndes Extrahieren von Tröpfchen der beiden Polaritäten die Aufladung eines isolierenden Substrats reduzieren [3]. Die Morphologie der abgeschiedenen Schicht ist von verschiedenen Parametern wie der Substrattemperatur, des gewählten Lösungsmittels, der Abscheidespannung, der Art des Substrats selbst [99] sowie der Konzentration der Lösung abhängig [3, 8]. Für die wässrigen Polymerlösungen (Polyethylenoxid) untersuchten Morota *et. al.* den Einfluss der Spannung sowie der Lösungseigenschaften wie der Viskosität bzw. Konzentration, der elektrischen Leitfähigkeit, des Molekulargewichts des Polymers und der Oberflächenspannung auf die resultierende Struktur [95]. Dabei wurde festgestellt, dass mit Erhöhung jeder Größe außer der Oberflächenspannung die Dünnschichten bevorzugt eine faserige Nanostruktur aufweisen. Von der Oberflächenspannung wurde keine Abhängigkeit beobachtet.

Die ESD-Technologie bietet die Möglichkeit der gleichzeitigen Strukturierung der Schicht direkt beim Abscheiden [4, 6, 7, 97, 100]. Dies wird in der Herstellung von Bio-Arrays genutzt. Dazu erfolgt die Abscheidung durch eine Maske, deren Struktur auf das Substrat übertragen wird. Die Maske kann aus einem dielektrischen Material oder elektrisch leitend sein. Morozov und Morozova zeigten, dass bei der Verwendung einer dielektrischen Maske durch die Aufladung von derselben Polarität wie die produzierten Tröpfchen ein fokussierender Effekt auftritt [4, 6]. Als Resultat geht nur wenig Material an die Maske verloren und die erzielte Spotgröße ist kleiner als die Öffnung in der Maske. So konnten Arrays mit den Spots aus bioaktiven Substanzen im Bereich von 2–6 µm erzielt werden. Durch Verschiebung des Substrats und Verwendung unterschiedlicher Lösungen wurden erfolgreich

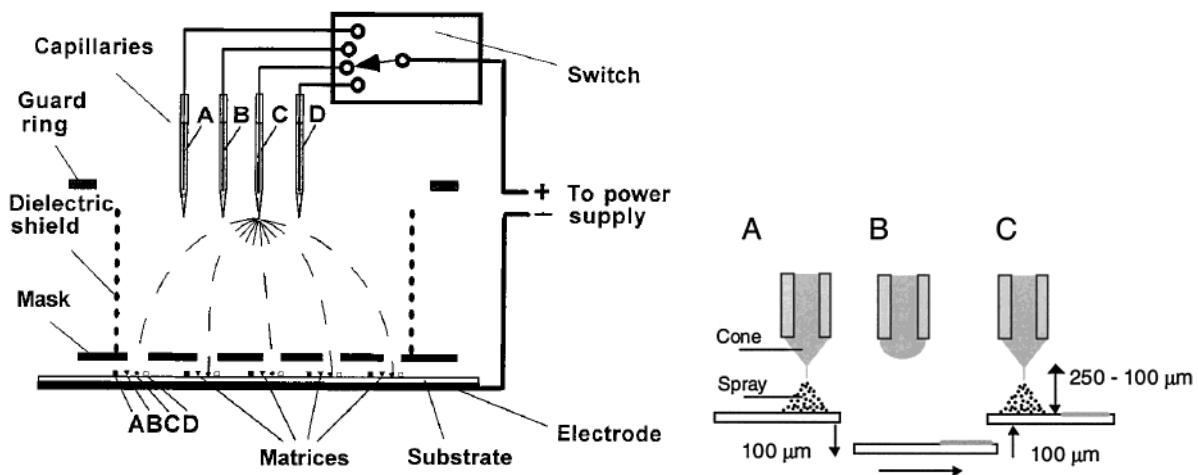


(a) Einfacher Aufbau mit Kapillare und Substrat (b) Aufbau mit einer zusätzlichen Extraktionselektrode als Gegenelektrode.

Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des ESD-Systems (in Anlehnung an [3]).

Multikomponenten-Matrizen für Bio-Chips hergestellt (Abb. 3.2a). In [100] verwenden die Autoren MEMS-basierte Masken, die eine hohe Auflösung der abgeschiedenen Strukturen bieten ($2\mu\text{m}$). Moermann *et al.* [7] erforschten eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Microarrays mit Hilfe von ESD. Durch Verringerung des Abstands auf $220 - 400\mu\text{m}$ demonstrierten sie die Erzeugung von Protein-Spots der Größe $130 - 350\mu\text{m}$ ohne Maskierung (Abb. 3.2b). Die Spots wurden sukzessiv abgeschieden und durch Verschiebung des Substrats zum Array angeordnet.

Ein entscheidender Nachteil der ESD ist der niedrige Durchsatz. Durch Vervielfachung der Emitterdüsen kann dieser jedoch erheblich gesteigert werden [101, 102].



(a) Herstellung durch eine strukturierte dielektrische Maske [6].

(b) Herstellung durch Reduzierung des Abstands des Substrats zum Emitter [7].

Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Herstellung von Microarrays mittels ESD.

3.2 Stand der Technik: miniaturisierte ES-Systeme

In einem konventionellen ES-System, bestehend aus einem Emitter und einer Gegenplatte, stellt der Emitter meistens eine Edelnadel bzw. eine Glaskapillare mit Metallbeschichtung oder einer eingeführten Metallelektrode zur Kontaktierung dar. Mit der Entwicklung mikrofluidischer Chips und miniaturisierter Gesamtanalysesysteme (μ TAS, *micro total analysis system*) erwachte das Interesse an den MEMS-basierten Emitttern, die sich auf dem Gesamtchip integrieren lassen. So können die Substanzen nach dem Ablauf der Prozesse massenspektroskopisch mit hoher Sensitivität untersucht werden. Außerdem stellen sich bei kleineren Kapillaren niedrigere Flussraten ein, was sich aufgrund der kleineren Tröpfchengröße positiv auf die Ionisationseffizienz auswirkt (nanoESI) [28, 79]. Das macht die Miniaturisierung von ESI-Emitttern umso attraktiver. In [103, 104] ist eine gute Übersicht zur Kopplung der mikrofluidischen Systeme an die Massenspektrometrie zu finden. Die nachfolgende Tab. 3.1 gibt einen komprimierten Überblick über einige Realisierungen der ESI-Emitter für diese Anwendungen. Häufig verwendete Materialien sind dabei Silizium, Glas sowie Polymere wie PMMA, PDMS oder SU-8. Zu den eingesetzten Herstellungsprozessen zählen das reaktive Trockenätzen (engl. *deep reactive ion etching*, DRIE), Fotolithografie, Abformung und Laserablation. Die meisten Ausführungen der ESI-Emitter sind geschlossene oder offene Kapillaren in der Substratebene, deren äußere Wände in Form von einem Dreieck strukturiert wurden. Es wurden auch Kapillaren außerhalb der Substratebene hergestellt [105, 106]. Allerdings ist in den Publikationen [105, 107, 108] nur die Funktion der Emitter demonstriert, ohne deren Integration in den Mikrofluidik-Chip zu realisieren. Xie *et al.* entwickelten dagegen einen Flüssigchromatographie-Chip aus kombinierten Materialien (Silizium, Parylene und SU-8) für die Analyse von Peptid-Mischungen, auf dem elektrochemische Pumpen, Mischer, eine Umkehrphasen-Säule, Elektroden und die ESI-Spitze integriert sind [109]. Die Entwicklung auf diesem Gebiet schreitet voran und viele realisierte Chips zeigen eine sehr gute analytische Leistung mit hoher Sensitivität [106–108, 110]; einige Mikrochips sind bereits kommerziell erhältlich, z. B. der *ESI Chip* aus 10 x 10 Emitttern (Innenradius von 8 μ m) von *Advion* [111] und der *HPLC-Chip* von *Agilent* [112].

Die Mikrosystemtechnologie erlaubt eine einfache Vervielfachung der Düsen per Design ohne zusätzlichen Technologieaufwand. Wie bereits erwähnt, kann dadurch eine deutliche Erhöhung des Durchsatzes erzielt werden. Insbesondere bei den miniaturisierten Kolloid-Antrieben wird diese Technologie zur Herstellung von Emitter-Arrays eingesetzt, um den Gesamtschub zu steigern. In den letzten zehn Jahren wurden an den Universitäten MIT, EPFL und Yale einige Arbeiten zur Entwicklung von Emitter-Array-Chips mit integrierter Extraktionselektrode durchgeführt. Die Integration erfolgte entweder durch Wafer-Bonden oder durch Montage der beiden Komponenten. Eine Übersicht über Emitter-Arrays, hergestellt in Siliziumtechnologie, ist in Tab. 3.2 gegeben. Die meisten Emitter für diese Anwendung wurden außerhalb der Substratebene realisiert, wobei die Ausführungen in Form von Kapillaren, porösen Kapillaren oder Nadeln, die äußerlich benetzt werden, präsent sind. Silizium dominiert hier bei der Wahl des Materials und eine wesentliche Schlüsseltechnologie ist das DRIE-Verfahren. Durch die Kombination von anisotropen und isotropen Ätzschritten konnten in [115–118] besonders scharfe Spitzen hergestellt werden. Bei den meisten aufgeführten ES-Systemen wurde die Verbindung der Emitter-Komponente

Tab. 3.1: Übersicht über die realisierten miniaturisierten ESI-Emitter für den Einsatz in der Massenspektrometrie.

Autoren	Material	Technologie	Emitterart	in/außerhalb der Ebene	Emittergröße (μm)	Bemerkung
Sainiemi <i>et al.</i> [107]	Silizium	DRIE	offener Kanal	in	1000 mit scharfer Spitze	Si-Mikrosäulen zur Verstärkung von Kapillarkräften
Tuomikoski <i>et al.</i> [34]	SU-8	Fotolithografie	geschlossener Kanal	in	10 x 10 50 x 200	—
Griess <i>et al.</i> [105, 110]	SiO ₂ Silizium	DRIE isotropes Ätzen	Kapillare	außerhalb	ID: 10 OD: 38	spitze Kapillare durch Kombination aus anisotropem und isotropem Ätzen
Schultz <i>et al.</i> [106]	Silizium	DRIE	Kapillare	außerhalb	ID: 10 OD: 20	Konzept des ESI-Chips von Advion BioSciences
Legrand <i>et al.</i> [108]	Polysilizium	DRIE Freiätzen in HF	offene Kapillare	in	1 x 5	SOI-Wafer
Carlier <i>et al.</i> [113]	SU-8 auf Si-Träger	Fotolithografie	Offener Kanal	in	10	Integration Chromatografie-, Mikroreaktor-, und ESI-Modulen
Xie <i>et al.</i> [109]	Parylene/ SU-8 Si-Träger	Fotolithografie Plasmaätzen	geschlossener Kanal	in	20 x 5	Integration von Pumpen, Mischer, Chromatografie- Säule und ESI-Spitze

Tab. 3.2: Übersicht über die realisierten MEMS-basierten Emitters-Arrays.

Autoren	Material	Technologie	Emitterart	in /außerhalb der Ebene	Emittergröße (μm)	Anzahl/ Abstand (μm)	Extraktor/ Integrationsart
Legge <i>et al.</i> , (MIT) [114] Velásquez- García <i>et al.</i> , (MIT) [115] Gassend <i>et al.</i> , (MIT) [116]	Poröses Wolfram Silizium	elektroche- misches Ätzen DRIE isotropes Ätzen DRIE isotropes Ätzen	poröse Kapillare Nadel Nadel	in außerhalb außerhalb	10 – 20 x 2 – 3 Boden: 50 Spitze: 3 Spitze: sub- mikrometer	3 x 18/1000 32 x 32/200 502/275	Edelstahlblech mit Schlitzen/ montiert Edelstahlblech mit Löchern /montiert auf Chip-Ebene Si-Wafer mit Schlitzen/ integriertes Klemmsystem
Krpoun <i>et al.</i> , (EPFL) [117]	Silizium	DRIE isotropes Ätzen	Kapillare	außerhalb	ID: 24 OD: 44	19/250	strukturiertes Si mit Löchern/ montiert oder geklebt auf Chip-Ebene
Dandavino <i>et al.</i> (EPFL) [118]	Silizium	DRIE isotropes Ätzen	Kapillare	außerhalb	ID: 8 OD: 45	127/670, 737, 963	strukturiertes Si mit Löchern/ adhäsives Bonden
Deng <i>et al.</i> (Yale) [102]	Silizium	DRIE	Kapillare	außerhalb	ID: 60, 45, 30, 15 OD: 210, 90, 60, 30	19, 61, 91, 331, 1027/ 675, 300, 200, 100	strukturiertes Si mit Löchern/ geklebt auf Chip-Ebene

und der Extraktionselektrode auf der Chip-Ebene durchgeführt, in [116, 118] wird dieser Schritt auf der Wafer-Ebene vorgenommen.

4 Auslegung des ES-Chips und computergestützte Modellierung

4.1 Konzept

Der Elektrospray-Chip wird aus zwei Hauptkomponenten, dem Emitter und der Extraktionselektrode, aufgebaut. Abb. 4.1 zeigt den schematischen Querschnitt der realisierten Varianten des Chips, die sich im Aufbau der Emitterdüse unterscheiden.

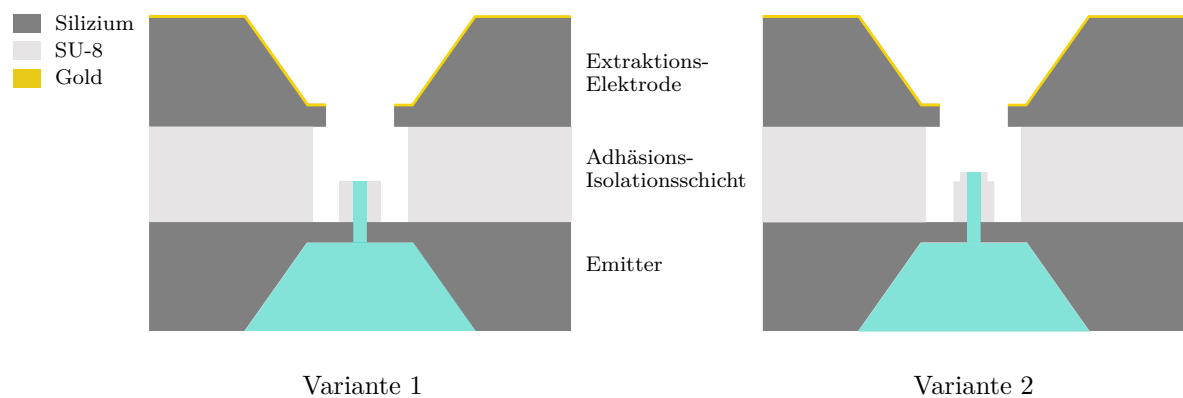


Abb. 4.1: Schematische Querschnittsdarstellung des ES-Chips.

Die Emitter-Einheit besteht aus einem nasschemisch geätzten Siliziumsubstrat, das zum einen die Düse trägt, zum anderen eine Verbindung zum fluidischen Anschluss gewährleistet. Bei der Variante 1 stellt die aus SU-8-Lack aufgebaute Düse einen einfachen Hohlzylinder (Kapillare) dar. Dieser wird in verschiedenen Größen bezüglich des Innen- und Außendurchmessers sowie der Höhe realisiert, um den Einfluss der Emittergeometrie auf das Sprühverhalten zu untersuchen. Die Variante 2 soll mit einem zusätzlich aufgebracht Ring mit einem kleineren Außendurchmesser eine Optimierung bezüglich des Flüssigkeitsaustritts (zur Vermeidung des sogenannten *flooding*) und der Feldkonzentration bieten.

Die Extraktionselektrode ist ähnlich wie der Emitter aufgebaut. Auf der Rückseite dient eine Goldschicht als Metallisierung für den elektrischen Kontakt. Durch die Öffnung in der Extraktionselektrode kann die versprühte Flüssigkeit das System verlassen.

Die beiden Hauptkomponenten werden mittels eines adhäsiven Bondverfahrens miteinander verbunden. Der als adhäsive Bondschicht benutzte SU-8-Lack fungiert hier nicht nur als Abstandshalter, sondern auch als elektrische Isolationsschicht (Durchschlagfeldstärke: 1,15 MV/cm [57], $(4,43 \pm 0,16)$ MV/cm [58]). Diese Schicht kann mittels Aufschleudertechnik in verschiedenen Dicken aufgetragen und fotolithografisch strukturiert werden. So

ist die Variation des Abstands zwischen dem Emitter und der Extraktionselektrode sehr einfach zu realisieren.

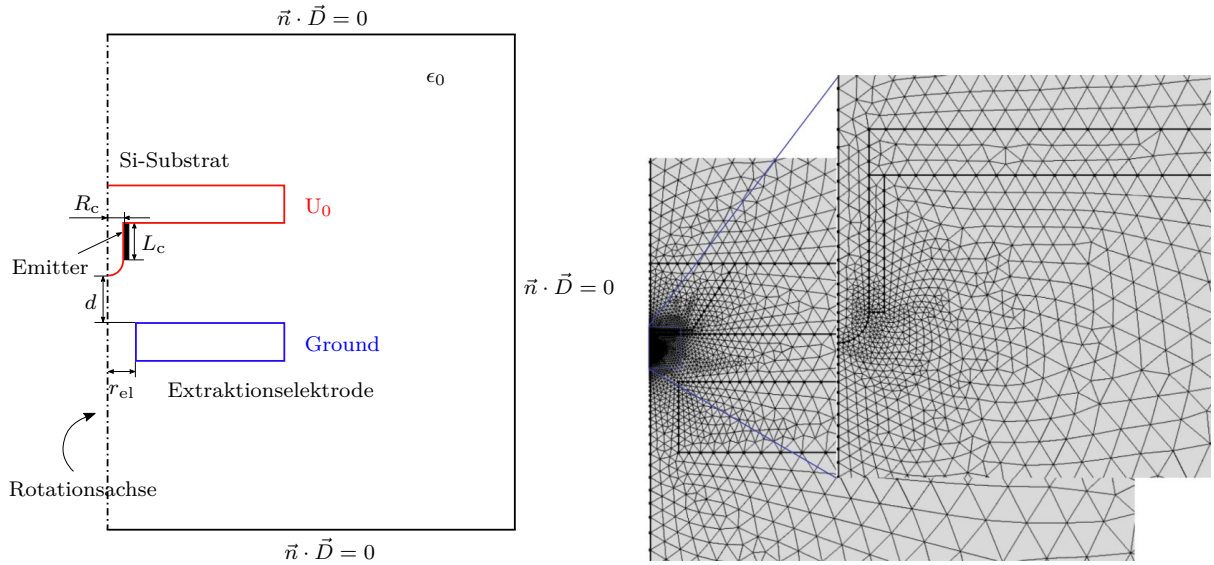
4.2 Elektrostatische Simulation

Im Abschnitt 2.1.3 wurde die analytische Berechnung der zum Einsetzen des Elektrosprays benötigten Spannung für die Emitter-Gegenelektroden-Anordnung vorgestellt. Die Herleitung dieser Start-Spannung basiert auf der Bestimmung der elektrischen Feldstärke an der Flüssigkeitsoberfläche, bei der die Oberflächenspannung überwunden wird. Dazu muss erst die Feldverteilung der Anordnung gefunden werden. Bei den mikromechanisch hergestellten Emittoren erschwert sich die analytische Berechnung der Feldverteilung wegen des Einflusses des Substrats, das die Düse trägt. In dieser Arbeit wird die elektrostatische Feldverteilung eines realitätsnahen Modells mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (*FEM*) berechnet. FEM ist ein numerisches Näherungsverfahren zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen, bei welchem das Lösungsgebiet in eine Anzahl von Elementen diskretisiert wird. Innerhalb eines Elements wird die gesuchte Funktion durch einfache, meistens polynome Ansatzfunktionen angenähert und damit die Elementgleichungen (Elementmatrix) ermittelt. Durch anschließendes Zusammensetzen der Elementgleichungen über alle Elemente wird das Gesamtgleichungssystem (Systemmatrix) aufgestellt und mit einem geeigneten Verfahren gelöst. Somit wird die Differentialgleichung in eine Matrizen-gleichung überführt, deren Lösungen die Funktionswerte an jedem Knoten darstellen [119]. Gegenüber anderen numerischen Lösungsverfahren erlaubt die FEM die Lösung von Problemen mit beliebigen Geometrien und komplexer Materialverteilung [119]. Die ermittelte Feldverteilung wird dann zur Bestimmung der Start-Spannung genutzt. Weiterhin wird eine zeitabhängige Zwei-Phasen-Simulation der Bildung des Taylor-Kegels durchgeführt, wobei der Einfluss von physikalischen Eigenschaften der zerstäubten Flüssigkeit untersucht wird.

4.2.1 Modell

Die in dieser Arbeit verwendete Simulations-Software ist *COMSOL Multiphysics*® in Verbindung mit dem für die elektromagnetischen Probleme optimierten Modul *AC/DC*. Der typische Ablauf beim Arbeiten mit COMSOL ist wie folgt: Definition der Geometrie, Definition der zugrundeliegenden Gleichungen und Festlegung der Randbedingungen, Aufteilung der Geometrie in Elemente (Vernetzung, engl. *mesh*), Berechnung mit einem geeigneten Verfahren (engl. *solver*) und Nachbearbeitung der Berechnungsergebnisse.

Abb. 4.2a zeigt das zu berechnende geometrische Modell der Emitter-Extraktionselektroden-Anordnung mit den entsprechenden Randbedingungen. Wegen der Rotationssymmetrie des Problems wurde das Berechnungsgebiet auf die Hälfte des zweidimensionalen Modells begrenzt. Dadurch lässt sich der Rechenaufwand reduzieren. Der Aufbau des Simulationsmodells bildet den späteren Messaufbau realitätsnah ab, mit dem Unterschied, dass sich bei der Rotation um die z-Achse eine kreisrunde Grundfläche für das Substrat und die Extraktionselektrode ergibt; in der Realität sind diese quadratisch. Ein Vergleich



(a) Schematische Darstellung des Geometrie-Modells mit den zur Berechnung der elektrostatischen Feldverteilung benötigten Randbedingungen.

(b) Vernetztes Modell mit einer vergrößerten Darstellung des stark verfeinerten Emitter-Meshs.

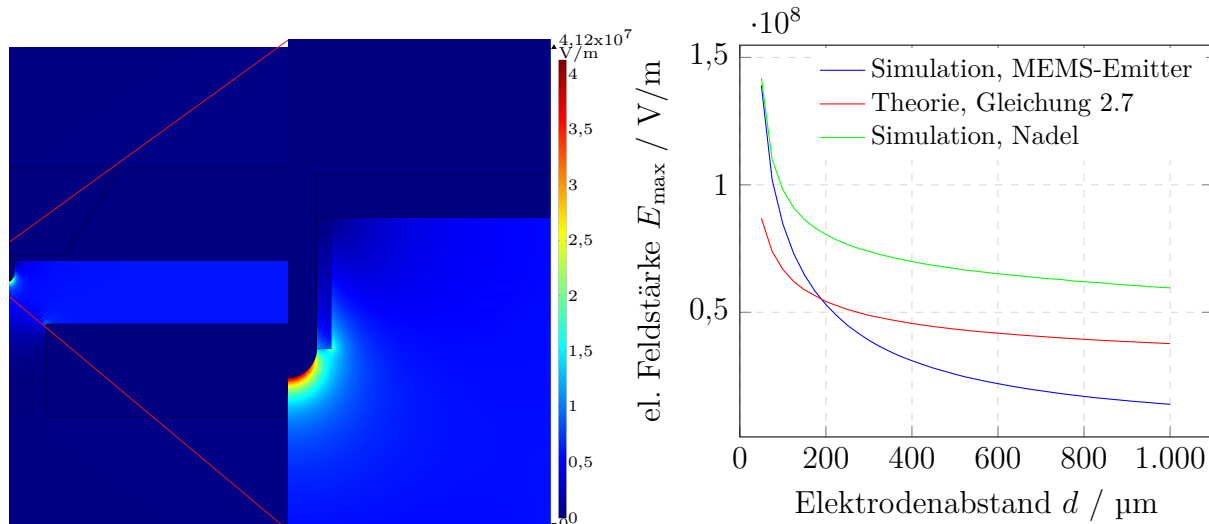
Abb. 4.2: Rotationssymmetrisches 2D-Modell des mikromechanisch hergestellten ES-Systems.

zwischen dem rotationssymmetrischen und dem dreidimensionalen Modell zeigte bei einer vergleichbaren Elementgröße keinen nennenswerten Unterschied im Betrag der Feldstärke an der Spitze des Meniskus (vgl. Tab. 4.1). Die Flüssigkeitsoberfläche wurde als Hemisphäre modelliert. Der Emitter und das Substrat werden auf ein elektrisches Potential U_0 gelegt, auf der Extraktionselektrode ist das Potential gleich Null – Ground (Dirichlet-Randbedingungen). Den das Lösungsgebiet begrenzenden Rändern wird die Neumann-Randbedingung $\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0$ ¹ zugewiesen. Da das Größenverhältnis zwischen dem Substrat und dem Emitter groß ist (150), variiert auch die Elementgröße beim Mesh stark (Abb. 4.2b). Die Emitterspitze stellt außerdem eine kritische Stelle bei der Berechnung dar, weswegen in deren Nähe das Mesh zusätzlich verfeinert wird. Die typische berechnete Feldverteilung für diese Elektrospray-Anordnung mit der maximalen elektrischen Feldstärke an der Spitze der Flüssigkeitsoberfläche ist in Abb. 4.3a zu sehen. Der Vergleich der Simulationsergebnisse für eine sich auf einem Substrat befindliche und eine freistehende Kapillare bei

Tab. 4.1: Vergleich zwischen dem rotationssymmetrischen 2D-Modell und dem 3D-Modell bei sonst gleichen Bedingungen: Kapillarrinnenradius $R_i = 20 \mu\text{m}$, Kapillarahöhe $h_c = 90 \mu\text{m}$, Elektrodenabstand $d = 500 \mu\text{m}$, Extraktionsspannung $U = 2000 \text{ V}$.

Modell	2D	3D
min. Elementgröße (μm)	2,6363	2,5841
el. Feldstärke (V/m) (an der Spitze)	$4,26 \cdot 10^7$	$4,27 \cdot 10^7$

¹ Entspricht dem Ausdruck $\vec{n} \cdot \vec{D} = 0$ in Abb. 4.2a, wobei \vec{n} der Normaleneinheitsvektor ist.



(a) Elektrostatische Feldverteilung mit vergrößerter Darstellung des Feldes in der Nähe des Emitters.

(b) Vergleich der simulierten Feldstärke an der Spitze des Meniskus E_{max} für einen mikromechanischen Emmitter und für eine Nadel mit den theoretisch ermittelten Werten in Abhängigkeit vom Emitter-Extraktionselektroden-Abstand d .

Abb. 4.3: Simulationsergebnisse zur elektrostatischen Feldverteilung innerhalb einer mikromechanisch aufgebauten ES-Anordnung bei einer Extraktionsspannung U von 2000 V. Geometrische Parameter: Kapillarinnenradius $R_i = 20 \mu\text{m}$, Kapillarahöhe $h_c = 90 \mu\text{m}$, Chipgröße $b = 6 \text{ mm}$.

sonst gleichbleibenden Geometriebedingungen zeigt, dass die Anwesenheit eines Substrats die Konzentration der Feldlinien reduziert, also die elektrische Feldstärke an der Spitze schwächt. Dieser Effekt ist bei den größeren Abständen zwischen dem Emmitter und der Extraktionselektrode umso ausgeprägter (Abb. 4.3b). Man muss also mit einer höheren Spannung zur Initiierung des Sprays rechnen. Für die geringen Abstände nimmt die Feldschwächung jedoch ab, die beiden Kurven nähern sich. Die Abweichung bei einem Abstand von $100 \mu\text{m}$ beträgt 7,2 %, bei $50 \mu\text{m}$ ist sie lediglich 2 %. Die simulierte Feldstärke der Nadel-Gegenelektroden-Anordnung folgt in Abhängigkeit vom Abstand dem Kehrwert der logarithmischen Funktion wie bei dem theoretisch ermittelten Ausdruck nach 2.7 ($A_1 = 2$, $A_2 = 4$); die Höhe der Feldstärke wird jedoch vom theoretischen Wert unterschätzt.

4.2.2 Methodik zur Bestimmung der Start-Spannung

Die Vorgehensweise bei der Bestimmung der zum Einsetzen des Elektrosprays benötigten Spannung ist wie folgt:

- In einer parametrischen COMSOL-Studie wird die elektrostatische Feldverteilung für verschiedene Spannungen berechnet und die maximale Feldstärke an der Spitze des Meniskus für die jeweilige Spannung ermittelt.
- Für den interessierenden Geometrieparameter wird eine zusätzliche parametrische Studie durchgeführt, sodass beide Studien verschachtelt sind, d.h. für jede Änderung eines Geometrieparameters wird die Spannung variiert.

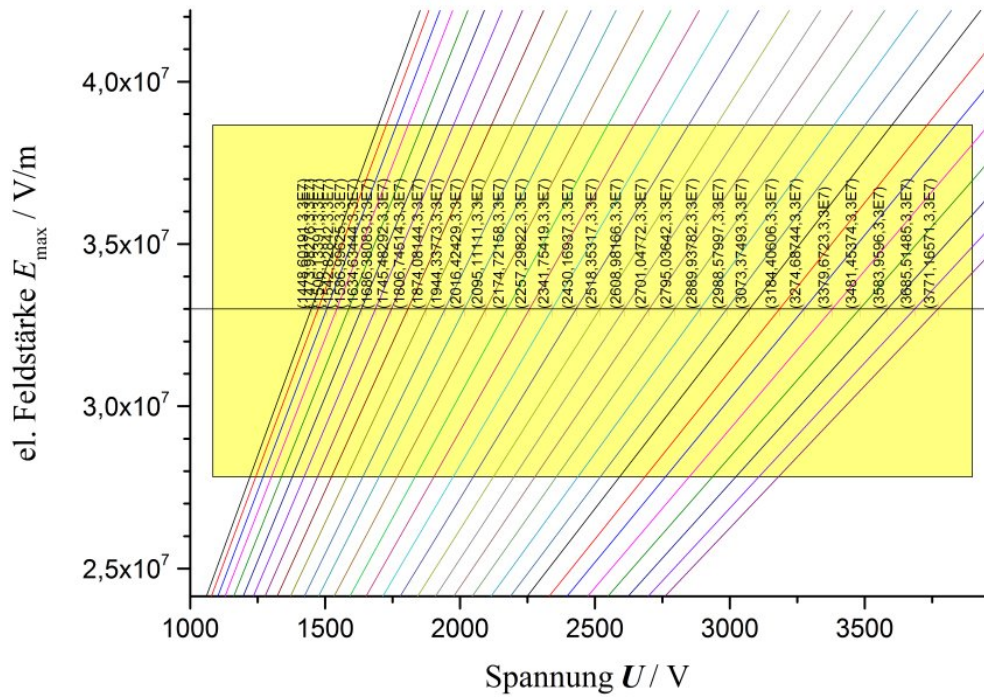


Abb. 4.4: Grafische Bestimmung der Start-Spannung U_{Start} . Die Kurvenschar repräsentiert den Verlauf der elektrischen Feldstärke an der Spitze des Meniskus in Abhängigkeit von der angelegten Spannung für verschiedene Abstände zwischen Emittor und Extraktionselektrode. Der Abstand wurde zwischen $0 \mu\text{m}$ und $750 \mu\text{m}$ mit der Schrittweite $25 \mu\text{m}$ variiert.

- Auftragung der ermittelten maximalen elektrischen Feldstärke in Abhängigkeit von der angelegten Spannung für den jeweiligen Wert des Geometrieparameters; es ergibt sich eine Kurvenschar.
- Importieren der Daten der Kurvenschar in das Datenanalyse-Programm *OriginPro*.
- Grafisches Lösen der Gleichung 2.4 — bei der gegebenen Geometrie wird die zum Überwinden der Oberflächenspannung der Flüssigkeit benötigte Feldstärke bestimmt und in einem Grafen mit der importierten Kurvenschar aufgetragen; die Schnittpunkte ergeben die jeweilige Start-Spannung (s. Abb. 4.4).

Um den Einfluss der Geometrie der ES-Anordnung auf die Start-Spannung zu untersuchen, werden bei den Simulationen die Geometrieänderungen bezüglich des Abstands

Tab. 4.2: Variationen der Geometrieparameter bei der Simulation.

Parameter	Start-Wert (μm)	Schrittweite (μm)	End-Wert (μm)
Emitter-Extraktionselektroden- Abstand d	25	25	750/1000
Kapillarrinnenradius R_i	5	5	50
Kapillarahöhe h_c	10	10	100
Radius der Austrittsöffnung R_{el}	20	20	520

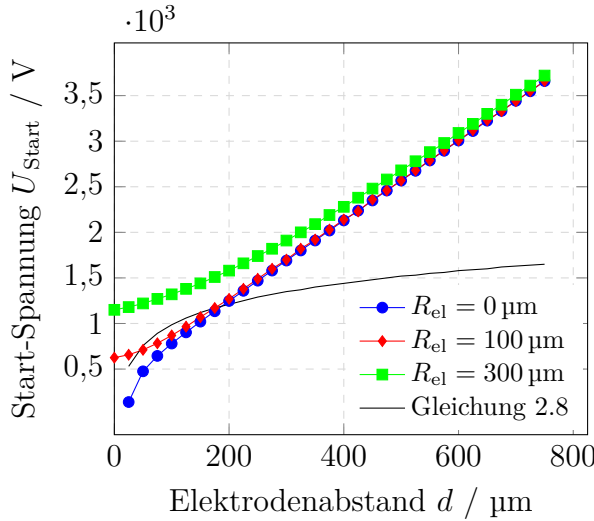
zwischen dem Emitter und der Extraktionselektrode d , Kapillarinnenradius R_i , Kapillarlänge h_c und dem Radius der Austrittsöffnung in der Extraktionselektrode R_{el} vorgenommen. Diese werden entsprechend der Tab. 4.2 variiert. Bei der Veränderung eines Parameters bleiben die anderen Parameter fest mit folgenden Standardwerten: $R_i = 20 \mu\text{m}$, $h_c = 90 \mu\text{m}$, $d = 250 \mu\text{m}$ und $R_{el} = 50 \mu\text{m}$. Die angelegte Spannung wird zwischen 400 V und 4000 V in 100 V-Schritten verändert. Für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit wird entsprechend den Messungen der Wert von Ethylenglykol, $0,048 \text{ N/m}$ [27], verwendet.

4.2.3 Ergebnisse

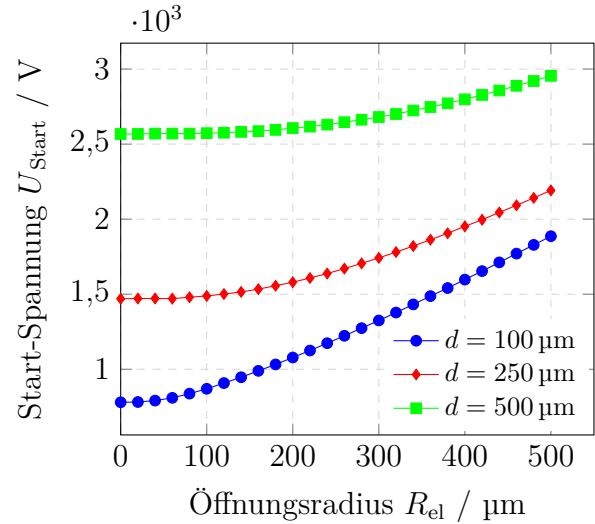
4.2.3.1 Einzelemitter

Mit der Oberflächenspannung von Ethylenglykol und dem Kapillarinnenradius $R_i = 20 \mu\text{m}$ ergibt sich nach 2.4 eine zum Einsetzen des Elektrosprays erforderliche elektrische Feldstärke von $3,29 \text{ kV/m}$. Für den variablen Radius verändert sich diese entsprechend der Kurve in Abb. 4.7. Die Ergebnisse der resultierenden Start-Spannungen U_{start} für die im vorgehenden Abschnitt erläuterten Geometrievariationen sind in Abb. 4.5 und Abb. 4.6 dargestellt.

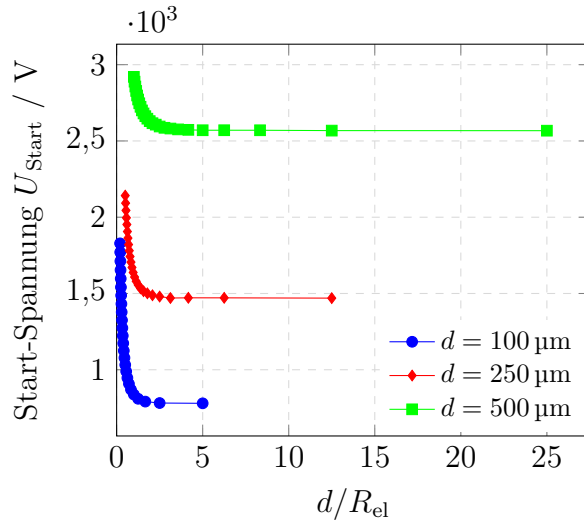
Für eine Kapillare ohne Substrateinfluss ist nach Gleichung 2.8 eine logarithmische Abhängigkeit der Start-Spannung vom Abstand zwischen dem Emitter und der Extraktionselektrode zu erwarten (vgl. Abb. 4.5a). Bei dem mikromechanischen Emitter in Anordnung mit der Extraktionselektrode ohne Austrittsöffnung ($R_{el} = 0 \mu\text{m}$) ist der logarithmische Verlauf dieser Funktion lediglich für die Abstände unter $125 \mu\text{m}$ festzustellen. Für größere Abstände zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der Start-Spannung vom Elektrodenabstand mit einer Steigung von $4,39 \text{ V}/\mu\text{m}$. Dieses Verhalten ändert sich, wenn eine Austrittsöffnung in der Extraktionselektrode miteinbezogen wird. Diese wirkt sich auf die Feldverteilung aus und es kommt zu einer Abschwächung des elektrischen Feldes. Zwar steigt auch hier für größere Abstände die Start-Spannung mit dem Elektrodenabstand linear an, bei kleineren Abständen nimmt die Steigung jedoch deutlich ab. Der Elektrodenabstand, ab dem diese Abflachung einsetzt, ist von der Größe der Austrittsöffnung abhängig. Dies wird in Abb. 4.5b verdeutlicht. Mit kleiner werdender Austrittsöffnung nimmt die Start-Spannung zunächst ab. Unterhalb eines bestimmten, vom Elektrodenabstand abhängigen Öffnungsradius wird der Wert der Start-Spannung für den Fall der Extraktionselektrode ohne Öffnung angenähert und bleibt nahezu vom Öffnungsradius unbeeinflusst. In Abb. 4.5c ist die Start-Spannung in Abhängigkeit vom Verhältnis des Abstands d zum Radius der Öffnung in der Extraktionselektrode aufgetragen. Der Verlauf dieser Kurven ist der Änderung der Hypotenusenlänge mit dem Verhältnis der Kathetenlängen (hier: der Elektrodenabstand und der Öffnungsradius) in einem rechtwinkligen Dreieck ähnlich. Die Start-Spannung ist ab einem gewissen Wert dieses Verhältnisses konstant. Dieser Wert beträgt für die Abstände $100 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m}$ und $500 \mu\text{m}$ entsprechend 2,5, 3 bzw. 4. Sobald die Extraktionselektrode auf einen Abstand im Bereich des Öffnungsdurchmessers dem Emitter angenähert wird, steigt die Start-Spannung exponentiell an. Der Einfluss der dielektrischen Bondschicht zwischen der Emitter-Komponente und der Extraktionselektrode beschränkt sich auf den Bereich in der Nähe der Kapillare. Ab einem Radius der



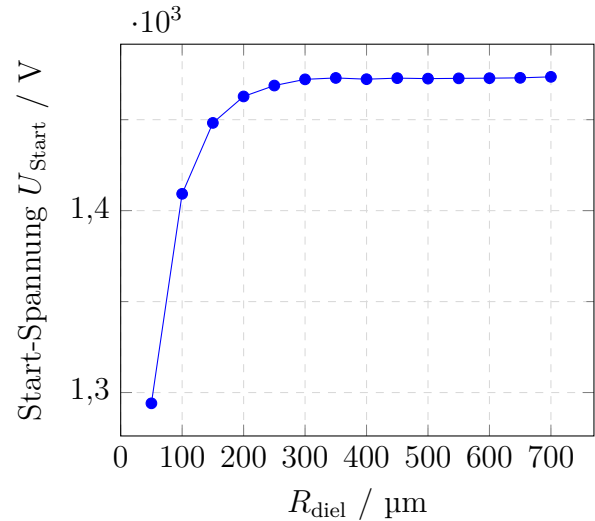
(a) Abhängigkeit vom Elektrodenabstand d für verschiedene Öffnungsgrößen der Extraktionselektrode R_{el} , verglichen mit dem theoretischen Verlauf.



(b) Abhängigkeit von der Öffnungsgröße der Extraktionselektrode R_{el} für verschiedene Elektrodenabstände d .



(c) Abhängigkeit vom Verhältnis des Elektrodenabstands zur Öffnungsgröße in der Extraktionselektrode $\frac{d}{R_{el}}$ für verschiedene Abstände d .

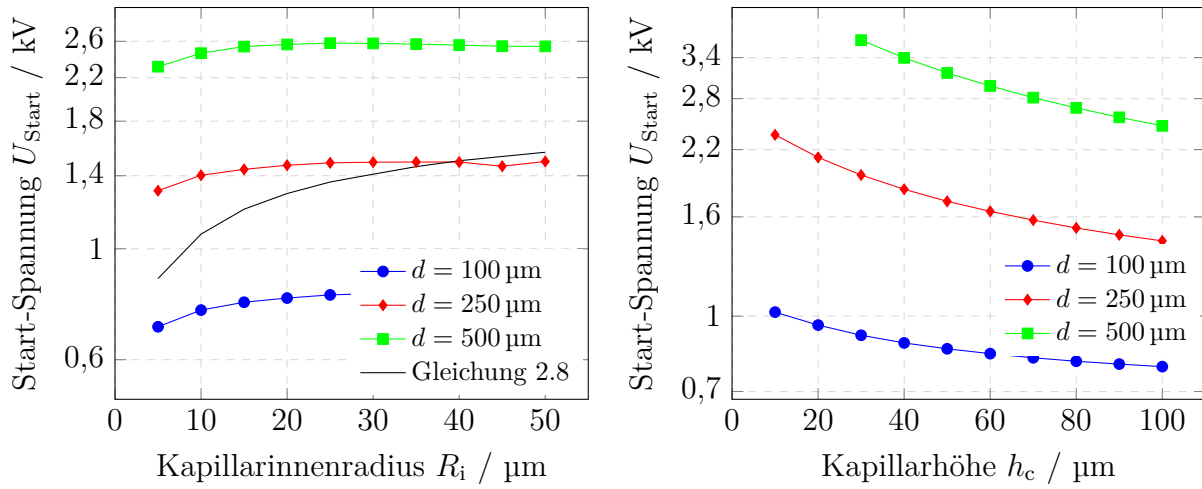


(d) Abhängigkeit vom Öffnungsradius in der SU-8-Bondsicht R_{diel} bei einem Elektrodenabstand $d = 250 \mu\text{m}$.

Abb. 4.5: Einfluss der Geometrieparameter der ES-Anordnung auf die Höhe der Start-Spannung.

Öffnung in der SU-8-Schicht von ca. $250 \mu\text{m}$ ist die Höhe der Start-Spannung konstant und entspricht dem zugehörigen Wert für den Fall der luftgefüllten Anordnung.

Die Reduzierung des Kapillarrinnenradius bewirkt in einem kleinen Wertebereich bis zu $20 \mu\text{m}$ eine Senkung der Start-Spannung (Abb. 4.6a). Für größere Radien bleibt die Start-Spannung konstant. Die nach Gleichung 2.4 berechnete elektrische Feldstärke, die zum Überwinden der Oberflächenspannung benötigt wird, folgt wie der Krümmungsdruck einem $1/R_i$ -Gesetz (s. Abb. 4.7). Die in der FEM-Simulation ermittelte Feldstärke an der Spitze des Meniskus hat eine ähnliche Abhängigkeit vom Kapillarrinnenradius. Unter einem



(a) Abhängigkeit vom Kapillarenradius R_i für verschiedene Elektrodenabstände d , verglichen mit dem theoretischen Verlauf bei $d = 250 \mu\text{m}$. (b) Abhängigkeit von der Kapillarahöhe h_c für verschiedene Elektrodenabstände d .

Abb. 4.6: Einfluss der Geometrieparameter des Emitters auf die Höhe der Start-Spannung in halblogarithmischer Darstellung.

Wert von $20 \mu\text{m}$ bewirkt jedoch der abnehmende Kapillarenradius eine höhere Steigung im Anstieg der elektrischen Feldstärke an der Flüssigkeitsoberfläche im Vergleich zur benötigten Feldstärke. Daraus resultiert der Abfall in der Start-Spannung. Nach Gleichung 2.8 erstreckt sich diese Abhängigkeit über einen breiteren Wertebereich vom Kapillarenradius. Erst bei größeren Radien, ab $90 \mu\text{m}$, wird hier die Sättigung vorausgesagt.

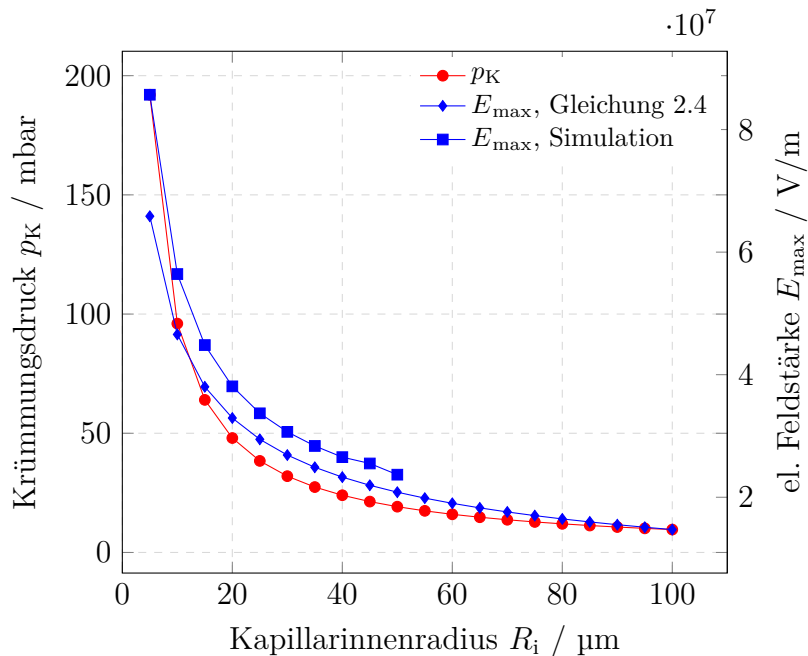


Abb. 4.7: Änderung des Krümmungsdrucks und der zu dessen Überwinden benötigten elektrischen Feldstärke als Funktion des Kapillarenradius im Vergleich mit dem Verlauf der simulierten Feldstärke an der Spitze des Meniskus.

Durch Verwenden von längeren Emitttern lässt sich nach Simulationsergebnissen die Start-Spannung herabsetzen (Abb. 4.6b), da sich der Einfluss des Substrats verringert. Wobei dieser Vorteil sehr stark vom Elektrodenabstand abhängt. Während bei einem Abstand $d = 250\text{ }\mu\text{m}$ eine Vergrößerung der Kapillarahöhe von $10\text{ }\mu\text{m}$ auf $100\text{ }\mu\text{m}$ eine Absenkung der Start-Spannung von 931 V bewirkt, ist diese beim Abstand $d = 100\text{ }\mu\text{m}$ nur noch 232 V . Bezogen auf den jeweiligen größten Wert der Start-Spannung ist eine Verbesserung um $22,7\%$ bei $d = 100\text{ }\mu\text{m}$ und um $39,5\%$ bei $d = 250\text{ }\mu\text{m}$ festzustellen.

4.2.3.2 Emitter-Array

Bei der Anordnung mehrerer Emitter zu einem Array beeinflussen sich die elektrischen Felder der einzelnen Emitter gegenseitig, sodass infolge der Feldüberlagerung die Emitter eine elektrische Abschirmung erfahren [101]. Die Feldstärke an der Oberfläche der mittleren Emitter mit den meisten Nachbarn ist im Vergleich zu den äußeren dementsprechend niedriger. Inwiefern der Abstand zwischen den benachbarten Emitttern bei dem mikromechanischen Emitter-Array die Start-Spannung beeinflusst, wird in einer parametrischen COMSOL-Studie untersucht. Die Vorgehensweise ist wie in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben, mit dem Unterschied, dass hier ein 3D-Modell benutzt wird. Die elektrische Feldverteilung für Arrays bestehend aus drei in einer Reihe bzw. neun zu einem gleichmäßigen Feld angeordneten Emitttern wird bei einer Variation des Abstands zwischen den Emitttern d_e von $125\text{ }\mu\text{m}$ bis $500\text{ }\mu\text{m}$ berechnet. Die festgehaltenen geometrischen Parameter bleiben wie in 4.2.2.

In Abb. 4.8 und Abb. 4.9 sind die Feldverteilungen in der xy - und xz -Ebene eines 3×1 -Arrays und eines 3×3 -Arrays sowie der Verlauf der elektrischen Feldstärke entlang einer in der Nähe der Emitterspitzen durchgehenden Linie bei verschiedenen Emitterabständen für die beiden Arrays dargestellt. Bei dem kleineren Emitterabstand von $125\text{ }\mu\text{m}$ ist die Überlagerung der elektrischen Felder ausgehend von benachbarten Emitttern deutlich zu erkennen. Im Fall des 3×1 -Arrays ist das Feld an der Spitze des mittleren Emitters bei einer angelegten Spannung von 1500 V mit einer Feldstärke von $3 \cdot 10^7\text{ V/m}$ im Vergleich zum Feld eines Einzelemitters mit $3,4 \cdot 10^7\text{ V/m}$ um $10,6\%$ abgeschwächt. Bei einem Randemitter ist es eine Abschwächung um $5,8\%$ ($3,2 \cdot 10^7\text{ V/m}$), wobei infolge der Symmetriestörung das Maximum der elektrischen Feldstärke bei den äußeren Emitttern zur Seite des fehlenden Nachbarn verschoben ist. Mit größer werdendem Emitterabstand lässt die Wechselwirkung der einzelnen Emitter nach; das Feld nimmt den Verlauf des Feldes eines Einzelemitters an (vgl. Abb. 4.9a). Durch die Vervielfachung der Nachbaranzahl ist die Abschirmung des elektrischen Feldes am mittleren Emitter bei einem 3×3 -Array noch ausgeprägter (Abb. 4.9b). Mit einer Feldstärke von $2,5 \cdot 10^7\text{ V/m}$ bei einem Emitterabstand von $125\text{ }\mu\text{m}$ macht der Spitzenwert hier $73,5\%$ des Wertes für den Einzelemitter aus. Die äußeren Randemitter mit den wenigsten Nachbarn im Array weisen die höchste elektrische Feldstärke von $2,85 \cdot 10^7\text{ V/m}$ ($83,8\%$) auf. Bei einem Emitterabstand von $250\text{ }\mu\text{m}$ wird im Gegensatz zum 3×1 -Array die Höhe der Feldstärke von einem Einzelemitter nicht erreicht. Der Vergleich zwischen den Spannungen, die zum Einsetzen des Elektrosprays am mittleren Emitter, Randemitter und Einzelemitter benötigt werden, spiegelt dieses Verhalten wieder. Bei mittleren Emitttern werden höhere Start-Spannungen für geringe Emitterabstände – 1650 V für das 3×1 -Array bzw. 2000 V für das 3×3 -Array bei einem

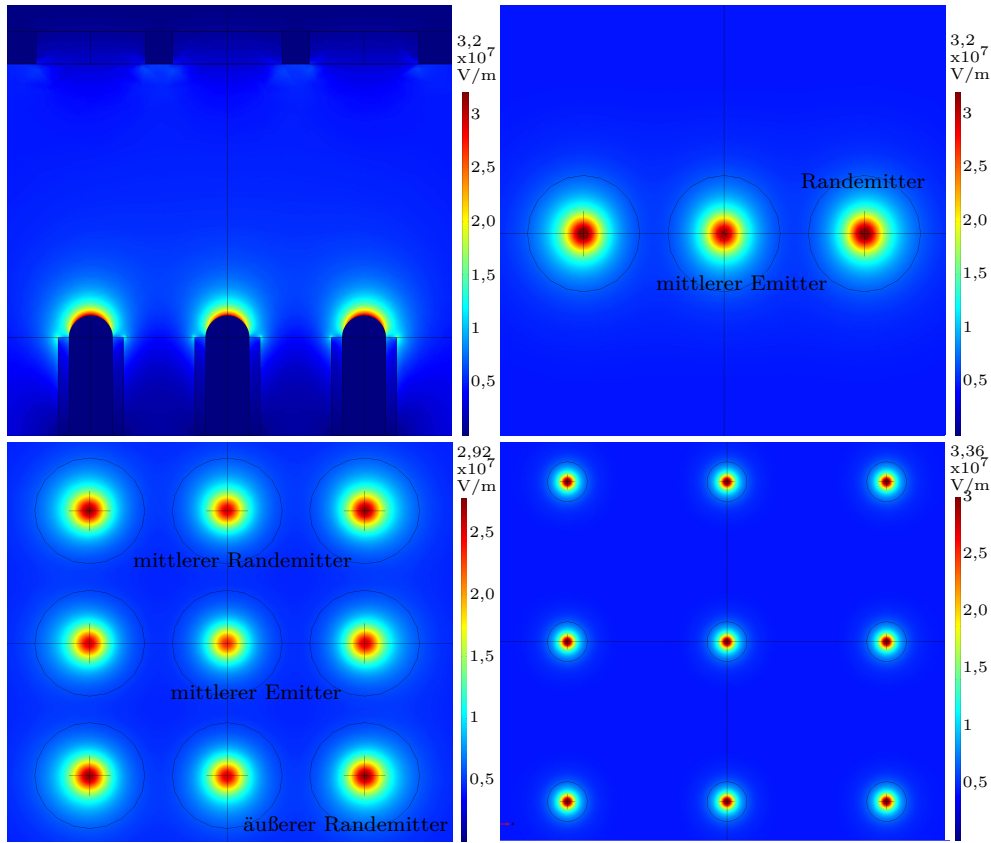
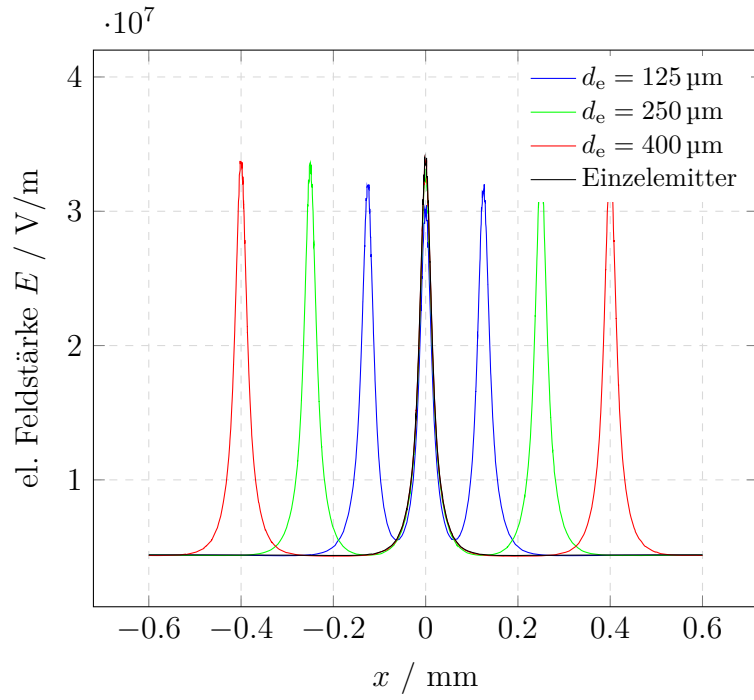
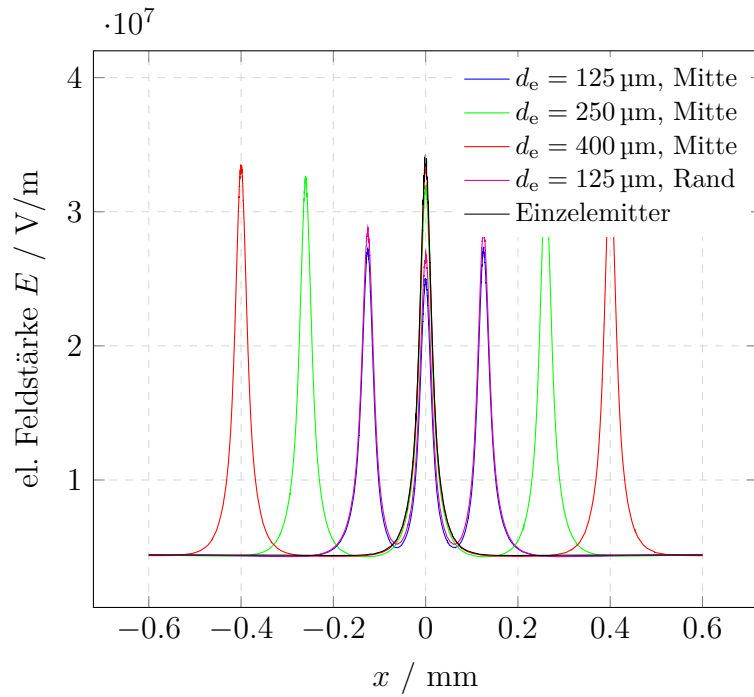


Abb. 4.8: Oben: Elektrostatische Feldverteilung eines 3×1 -Emitter-Arrays entlang eines xz- (links) und xy-Schnittes (rechts) bei einer angelegten Spannung von 1500 V für einen Emitterabstand d_e von $125 \mu\text{m}$. Unten: Feldverteilung entlang eines xy-Schnittes an einem 3×3 -Emitter-Array für die Abstände $125 \mu\text{m}$ (links) und $400 \mu\text{m}$ (rechts).

Emitterabstand von $125 \mu\text{m}$ – erwartet (Abb. 4.10). Bei den Randemittern sind die Start-Spannungen niedriger, jedoch höher als es bei einem Einzelemitter benötigt wird. Die Start-Spannung sinkt mit wachsendem Emitterabstand für alle Emitter. Ab einem Emitterabstand von $250 \mu\text{m}$ gleichen sich im Falle eines 3×1 -Arrays die Start-Spannungen für den Mittel- und Randemitter an und nähern sich dem Wert für den Einzelemitter von 1456 V. Für ein 3×3 -Array setzt diese Angleichung bei höheren Emitterabständen, ab $350 \mu\text{m}$, an. Der Zusammenhang zwischen dem Emitterabstand und der Start-Spannung stimmt mit der von Si Quang T. B. et al. [120] analytisch und experimentell bestimmten Gesetzmäßigkeit für ein Array aus Edelstahlkapillaren ohne Substrat überein. Von Regele et al. [101] wurde bis auf den Wendepunkt bei einem Emitterabstand von 3-4 Kapillardurchmessern, bei dem die Start-Spannung anfängt abzunehmen je näher sich die Emitter kommen, ähnliches Verhalten vorhergesagt und experimentell bestimmt. Das Vorhandensein eines Maximums wurde von Regele et al. selbst und von Si Quang T. B. et al. auf die Höhendifferenz zwischen der sprühenden mittigen Kapillare mit einem Flüssigkeitskegel und den trockenen äußeren Dummy-Kapillaren, die bei den Experimenten verwendet wurden, zurückgeführt.



(a) Verlauf des elektrischen Feldes entlang einer an den Emitterspitzen durchgehenden Linie in der Mitte eines 3×1 -Arrays.



(b) Verlauf des elektrischen Feldes entlang einer an den Emitterspitzen durchgehenden Linien in der Mitte und am Rand eines 3×3 -Arrays.

Abb. 4.9: Einfluss des Abstands zwischen den benachbarten Emittoren d_e auf die elektrostatische Feldverteilung bei einem 3-Emitter- und 9-Emitter-Array. Die angelegte Spannung beträgt in beiden Fällen 1500 V.

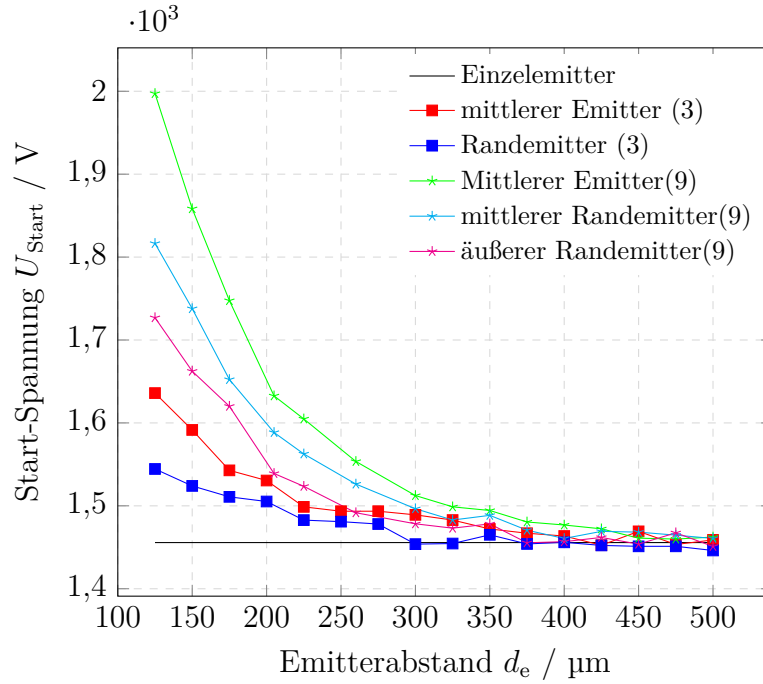


Abb. 4.10: Einfluss des Abstands zwischen den benachbarten Emittlern d_e auf die Start-Spannung bei einem 3×1 -Emitter-Array und einem 3×3 -Emitter-Array.

4.3 Zwei-Phasen-Strömung Simulation

Das transiente Verhalten der ES-Bildung wurde in der numerischen Simulation der Zwei-Phasen-Strömung mit dem Software-Tool *CoventorWare*[®] (Version 2012) berechnet. Bei dieser Simulation handelt es sich um eine auf der Methode der Finiten-Volumen (*FVM*) basierende Diskretisierung der Navier-Stokes-Gleichung. Die Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche wird dabei nach der Volume-of-Fluid-Methode (*VoF*) verfolgt, bei welcher eine Volumenanteilsfunktion von Ort und Zeit definiert wird, die für die mit der Flüssigkeit gefüllten Zellen einen Wert von 1 und für die flüssigkeitsfreien Zellen den Wert 0 annimmt [121]. Die Wirkung des elektrischen Feldes auf die Flüssigkeitsoberfläche wird berücksichtigt, indem man die Flüssigkeit als Leaky-Dielectric-Fluid modelliert. Dieses von Melcher und Taylor entwickelte Modell erlaubt eine Anreicherung von freien Ladungsträgern an der Flüssigkeitsoberfläche, während das Innere der Flüssigkeit (Bulk) ladungsfrei bleibt. Die elektromechanische Kopplung erfolgt daher lediglich an der Phasen-Grenzfläche. Daraus resultiert eine durch die tangentielle Komponente des elektrischen Feldes verursachte Scherspannung, welche einen viskosen Fluss auslöst [122]. Wie bei der elektrostatischen Simulation wird ein rotationssymmetrisches Modell benutzt, wobei die für die Berechnung der Strömung notwendigen Randbedingungen für den Druck im Reservoir und für den Kontaktwinkel der Flüssigkeit mit der Kapillarwand² eingeführt werden. Es wird vor allem der Einfluss der Flüssigkeitseigenschaften auf die Form des Taylor-Kegels und des Strahls untersucht. Die wichtigen Parameter sind hier die Oberflächenspannung γ_{fl} , die Viskosität η und die elektrische Leitfähigkeit σ_{el} der Flüssigkeit. Tab. 4.3 fasst die Variationen dieser Parameter zusammen. Die geometrischen Abmessungen betragen dabei:

² Der statische Kontaktwinkel wurde für alle Simulationen mit Null angenommen.

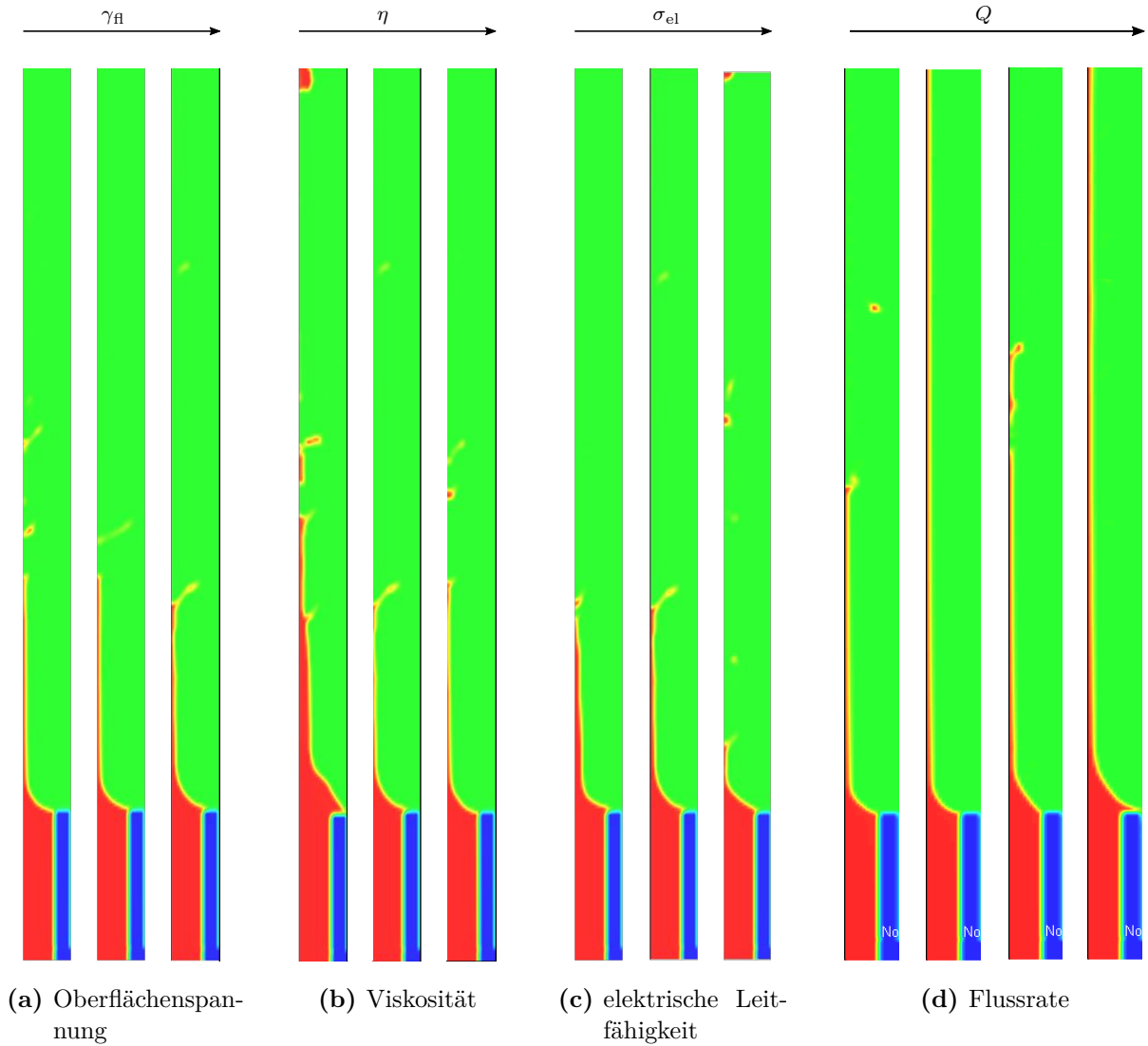


Abb. 4.11: Einfluss der Oberflächenspannung γ_{fl} , der Viskosität η und der elektrischen Leitfähigkeit σ_{el} der Flüssigkeit sowie der Flussrate Q auf die Form des Taylor-Kegels. Rotationssymmetrische Darstellung mit der Symmetrieachse am linken Rand. Der Wert des jeweiligen Parameters wird von links nach rechts erhöht.

Leitfähigkeit von 1 mS/cm wird der Strahl sehr kurz im Vergleich zu den Strahlen bei geringeren Leitfähigkeiten (Abb. 4.11c), was auf einen früheren Zerfall in Tröpfchen hindeutet (Coulomb-Abstoßung). Der Taylor-Kegel nimmt die Gestalt eines geometrischen Konus an. Für die hohen Leitfähigkeiten steigt die Start-Spannung leicht an. Eine Erhöhung der Flussrate bewirkt eine höhere Flüssigkeitsbeförderung, dementsprechend nimmt das Volumen des Kegels zu; er wird länger. Bei der höchsten Flussrate wird die äußere Kapillarwand stärker benetzt. Die Start-Spannung sinkt mit höher werdendem Fluss (Tab. 4.4).

4.4 Zusammenfassung

Die für eine herkömmliche ES-Anordnung aus einer Emitterkapillare und einer Gegenelektrode hergeleiteten Näherungen der elektrischen Feldstärke an der Flüssigkeitsoberfläche und somit der Spannung für das Einsetzen des Elektrosprays sind nicht ohne Weiteres für MEMS-basierte Emitter gültig. Mit Hilfe der in dieser Arbeit angewandten halbanalytischen Methode können Start-Spannungen für komplexe Geometrien der ES-Anordnung bestimmt werden. Durch Studien von mehreren Parametern wurden Abhängigkeiten der Start-Spannung von wichtigen geometrischen Größen des ES-Systems bestimmt. Bei der Geometriewahl ist darauf zu achten, dass ein Kompromiss zwischen dem Aufwand bei der Herstellung und der erwarteten Verbesserung bezüglich der Start-Spannung getroffen wird. So erzielt die Vergrößerung der Kapillarhöhe im größeren Wertebereich bei den geringen Elektrodenabständen kaum noch eine Reduzierung der Start-Spannung, die Realisierung von hohen Aspektverhältnissen stellt aber eine Herausforderung bei der Fertigung dar. Nähern sich die Werte für den Elektrodenabstand und den Öffnungsdurchmesser in der Extraktionselektrode an, so wird keine zusätzliche Verbesserung durch die Verringerung des jeweiligen Parameters erreicht. Um die gegenseitige Beeinflussung zu reduzieren, sollte der Abstand zwischen den benachbarten Emittlern in einem Array nicht kleiner als $250\text{ }\mu\text{m}$ sein. Diese Erkenntnisse werden in Kapitel 6 durch Vergleich mit den Messergebnissen überprüft. Die so gewonnenen Richtlinien geben eine Hilfe bei der Geometriewahl für die Herstellung von Prototypen. Die transiente Simulation der Zwei-Phasen-Strömung zeigt, dass Fluidparameter wie Oberflächenspannung, Viskosität und elektrische Leitfähigkeit einen großen Einfluss auf die Form des Taylor-Kegels und des emittierten Strahls haben.

5 Herstellung der ES-Chips

Im folgenden Kapitel werden die vollständigen Herstellungsprozesse der einzelnen Komponenten des ES-Chips sowie deren Aufbau zum Gesamtsystem beschrieben.

Es werden sowohl Chips mit Einzeldüsen als auch mit mehreren zu einem Feld angeordneten Düsen realisiert. Abb. 5.1 zeigt die Skizze des Chips mit den dazugehörigen Maßen. Tab. 5.1 fasst die Variationen der verschiedenen Geometrieparameter des Emitters zusammen. Der Gesamtchip nimmt bei den Einzeldüsen und den Arrays mit bis zu 5 Emitttern eine Fläche von 6 mm × 6 mm ein und ist ca. 1,1 mm hoch.

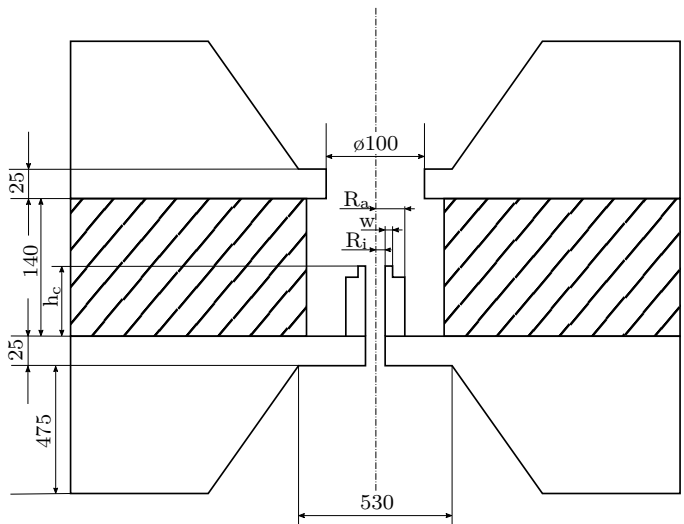


Abb. 5.1: Bemaßter Querschnitt des ES-Chips. Alle Angaben sind in µm.

Tab. 5.1: Variationen von verschiedenen Emittergrößen. Für Emitter-Arrays gilt: $R_a = 30\text{ }\mu\text{m}$, $R_i = 15\text{ }\mu\text{m}$, $w = 5\text{ }\mu\text{m}$.

	Min; Schrittweite; Max (µm)
Außenradius R_a	20; 10; 50
Innenradius R_i	10; 5; 25
Wandstärke w	2,5; 2,5; 10
Höhe h_c	40/70/90
Emitter-Pitch-Abstand d_e	150/250/400

5.1 Herstellung der Hauptkomponenten

Die Herstellung der Hauptkomponenten des ES-Chips basiert auf den Technologien der Mikrosystemtechnik. Ausgehend von einem doppelseitig polierten, p-Bor-dotierten (5–10 Ω cm) <100>-Siliziumwafer mit einem Durchmesser von 100 mm werden Prozessschritte wie Schichtabscheidung, Fotolithografie und Ätzen durchgeführt. Die jeweiligen detaillierten Prozessparameter sowie die verwendeten Materialien und Maschinen können dem Anhang A entnommen werden.

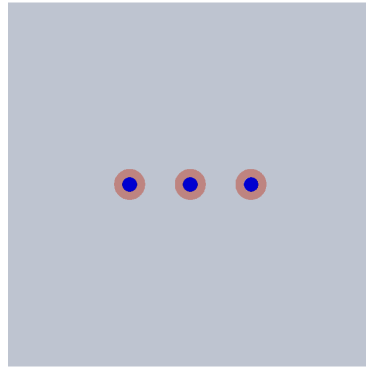


Abb. 5.2: Maskenlayout für den Herstellungsprozess des Emitters der Variante 1: Kavität (grau), Öffnungen in der Membran (dunkelblau), Ringstrukturen zur Erzeugung von SU-8-Kapillaren (rosa).

5.1.1 Emitter: Variante 1

Zur Fertigung des Emitter-Wafers der Variante 1 werden drei Fotolithografie-Schritte – zur Festlegung von Si-Membran, Öffnungen in der Membran und SU-8-Kapillaren – benötigt (Abb. 5.2). Das Maskendesign wird mit Hilfe der Software CleWin ausgelegt und mit einem Laserlithografen auf die Chrommaske übertragen. Die gesamte Prozesskette ist in Abb. 5.3 zu sehen.

Der Prozess beginnt mit der sukzessiven beidseitigen PECVD-Abscheidung (*plasma enhanced chemical vapour deposition*) einer ca. 400 nm dicken Si_3N_4 -Schicht (Abb. 5.3a). Wegen einer hohen Selektivität gegenüber Silizium in Kalilauge (KOH) (Ätzenverhältnis von 1 : 2000 in 40 %iger KOH bei 80 °C [123]) dient Si_3N_4 hier als Maskierung für das nasschemische Ätzen von Silizium.

Nachfolgend wird die Si_3N_4 -Schicht zwecks Erzeugung der Hartmaske für die KOH-Ätzung der Kavitäten strukturiert (Abb. 5.3b). Die fotolithografische Strukturübertragung erfolgt auf der Rückseite des Wafers. Bei diesem Lithografie-Schritt ist wichtig, dass während der Belichtung die Maske am Waferflat (kennzeichnet die Kristallorientierung) justiert ist, um die genaue Ausrichtung der quadratischen Kavitätenstrukturen an den Si-Kristallebenen für das anisotrope KOH-Ätzen zu garantieren. Die im Lack freigelegten Si_3N_4 -Bereiche werden in Flusssäure (HF) geöffnet. Die Ätzrate schwankt zwischen 65 nm/min und 79 nm/min [124]. Dies ist allerdings kein zeitkritischer Prozess, da Silizium von HF-Säure nicht angegriffen wird. Bei dem Ätzprozess werden Sichtkontrollen durchgeführt, um einen rückstandslos geätzten Wafer zu erreichen.

Im nächsten Schritt wird der Wafer lokal auf eine gewünschte Restdicke in einer 40 %igen Kaliumhydroxid-Lösung bei 85 °C geätzt; es entsteht eine Membran (s. Abb. 5.3c). Die Ätzrate wird in einem Zwischenschritt über die Tiefenmessung an einem Oberflächenprofilometer kontrolliert. Da die Ätzrate während des Ätzvorgangs im Wesentlichen konstant bleibt, wird die Dicke der Membran über die Ätzzeit gesteuert. Dafür muss die Dicke des Wafers am Anfang der Prozessierung bekannt sein. Vom Hersteller wird die Waferdicke mit einer Toleranz von bis zu $\pm 25 \mu\text{m}$ angegeben und wird deswegen für die einzelnen Wafer vor der Prozessierung individuell nachgemessen. Ausgehend von einem 500 μm dicken Wafer braucht man bei einer Ätzrate von 1 – 1,15 $\mu\text{m}/\text{min}$ ca. 7 Stunden, um die gewünschte

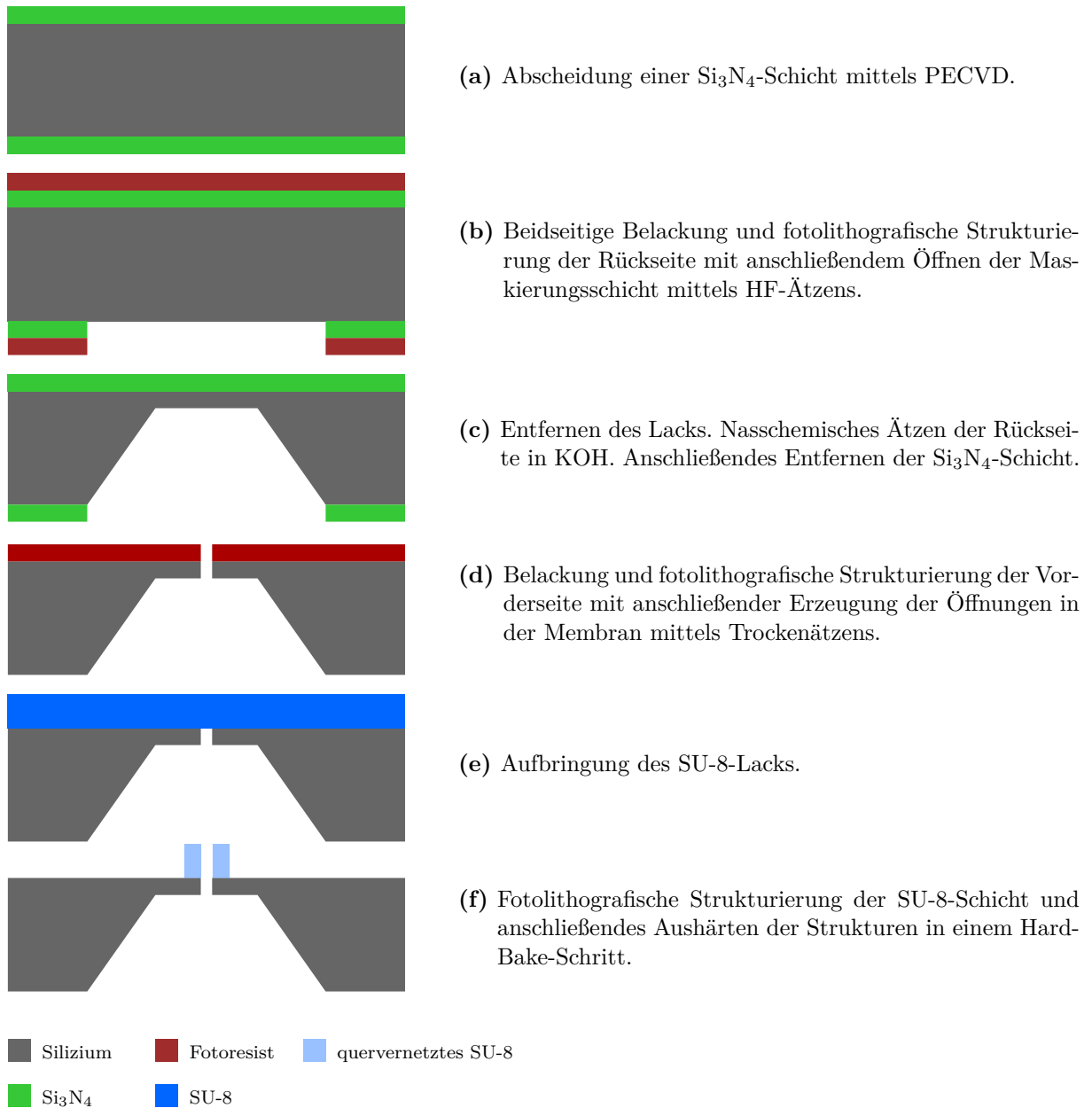
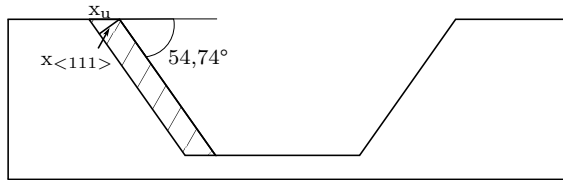


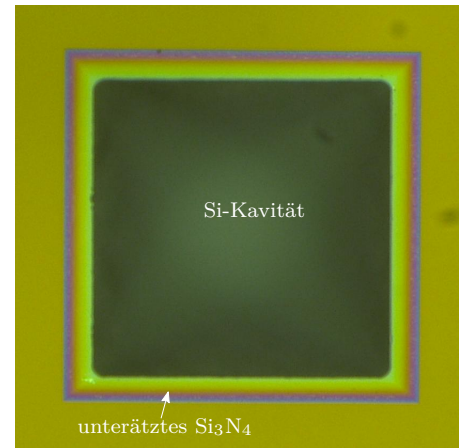
Abb. 5.3: Übersicht über den Prozessablauf zur Fertigung des ES-Chips: Emitter der Variante 1.

Membrandicke von $25 - 30 \mu\text{m}$ zu erreichen. Charakteristisch für das nasschemische Ätzen von Silizium in KOH sind die Flanken von $54,74^\circ$ zur (100)-Waferoberfläche. Diese resultieren aus der kristallografischen Struktur des Siliziums, die ein anisotropes Ätzverhalten aufweist. Die Ätzrate in $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist deutlich niedriger als in $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Aus der gemessenen Unterätzung von $7,5 - 10 \mu\text{m}$ und durch Anwenden der trigonometrischen Beziehung $x_{\langle 111 \rangle} = x_u \sin(54,74)$ (Abb. 5.4a) kann die Ätzrate in $\langle 111 \rangle$ -Richtung hier zu $0,015 - 0,018 \mu\text{m}/\text{min}$ berechnet werden. Daraus ergibt sich ein Ätzratenverhältnis von ca. $66 - 79$. Nach dem abgeschlossenen Ätzvorgang wird die Si_3N_4 -Maskierschicht ganzflächig in HF-Säure entfernt.

Abb. 5.3d zeigt den zweiten Lithografie-Schritt zur Erzeugung von kreisförmigen Durchbohrungen in der Membran. Die Maskierung und Ätzung erfolgen von der Vorderseite.



(a) Skizze zur Berechnung der Ätzrate in $\langle 111 \rangle$ -Richtung.



(b) Mikroskopaufnahme einer Kavität mit unterätzter Si_3N_4 -Maskierung.

Abb. 5.4: Unterätzung beim KOH-Ätzen.

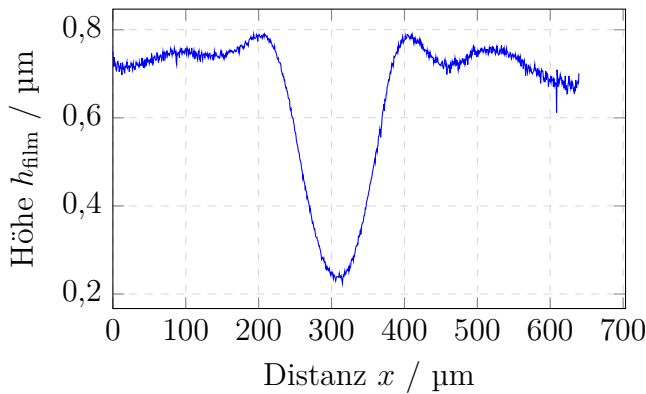
Dafür muss die zweite Maske an den Strukturen auf der Waferrückseite ausgerichtet werden (engl. *back-side alignment*). Um die senkrechten Wände und das gewünschte Aspektverhältnis zu erreichen, wird der sog. Bosch-Prozess angewendet. Bei dieser Variante des reaktiven Ionentieftätzens (DRIE) wird in mehreren Schritten abwechselnd Silizium mit SF_6 -Gas geätzt und mit C_4F_8 -Gas eine polymere Passivierungsschicht abgeschieden, um die Seitenwände zu schützen [123]. Um Düsen unterschiedlicher Geometrien herstellen zu können, wird auch hier eine Maske mit unterschiedlich großen Öffnungen benutzt. Bei der Dimensionierung der Maske ist zu beachten, dass beim Bosch-Prozess, wie bei RIE Prozessen im Allgemeinen, der Effekt des sogenannten Mikroloadings auftreten kann [47]. Da der Ätzprozess diffusionsbegrenzt ist, ist die Ätzrate vom Aspektverhältnis der Strukturen abhängig. D.h., dass insbesondere in der Anwesenheit von breiteren Strukturen die schmalen langsamer geätzt werden. Dies führt zu höheren Unterätzungen von Strukturen mit einem geringeren Aspektverhältnis. Tabelle 5.2 fasst die gemessenen lateralen Unterätzungen nach dem DRIE-Prozess zusammen. Diese gemessenen Größen werden beim Maskendesign berücksichtigt. Der Öffnungsdurchmesser der Düsen wurde von $15\text{ }\mu\text{m}$ bis $60\text{ }\mu\text{m}$ variiert.

Tab. 5.2: Unterätzung von unterschiedlich großen Maskenöffnungen beim DRIE-Prozess bei einer Ätztiefe von $26\text{--}28\text{ }\mu\text{m}$.

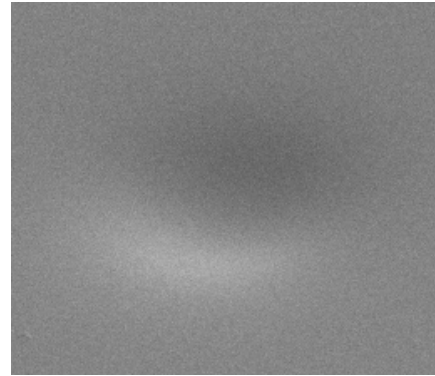
Strukturgröße (μm)	Unterätzung (μm)
60	2,59
40	2,33
20	1,82
15	1,43

Bei Variante 1 wird zur Erzeugung von Düsen einlagig SU-8 3025 auf die perforierten Membranen aufgeschleudert und fotolithografisch strukturiert (s. Abb. 5.3e und Abb. 5.3f). Die Löcher stellen kein Problem für die Belackung und nachfolgende Belichtung dar.

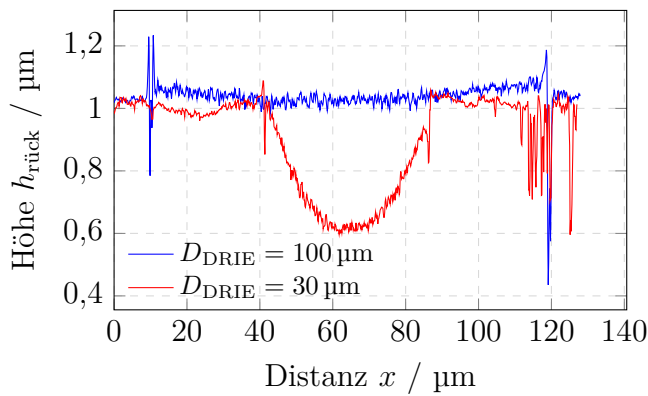
Zwar kommt es bei den größeren Öffnungen zu einer gewissen Einsenkung des Lacks (vgl. Abb. 5.5a und b); diese Unebenheiten beschränken sich jedoch auf den Lochbereich, der später durch den Entwickler entfernt wird. Bei einer Öffnung von $200\text{ }\mu\text{m}$ liegt die Abweichung von einem planaren Profil im Bereich von 500 nm , für eine $80\text{ }\mu\text{m}$ Öffnung reduziert sich diese bereits auf 60 nm . Ab einem Öffnungsdurchmesser von $40\text{ }\mu\text{m}$ können die Strukturen unter dem Lack vollkommen ausgeglichen werden und die Höhe des Lacks ist gleichmäßig. Die Untersuchungen mit einem Oberflächenprofilometer und einem Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) zeigen, dass die Löcher vom Lack vollständig gefüllt werden. Die Oberflächenspannung und die hohe Viskosität des benutzten SU-8-Lacks ($5,03\text{ Pa s}$ [50]) verhindern jedoch das Fließen des Lacks aus den Öffnungen. Wie in Abb. 5.5c und Abb. 5.5d illustriert, sind die großen Löcher bis zu ihrem Rand auf der Rückseite planar, abgesehen vom herausgekommenem Lack ganz am Rand der Öffnung, mit dem SU-8-Lack gefüllt. Die kleineren Öffnungen zeigen ein parabolisches Profil. D.h. der Lack fließt schneller an der Wand der Bohrung, was für die Wirkung der Kapillarkräfte spricht.



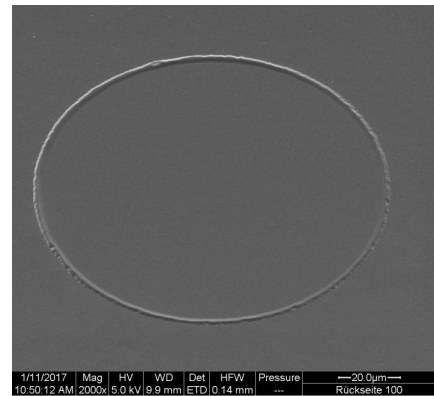
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. 5.5: Filmprofil einer $30\text{ }\mu\text{m}$ dicken SU-8-Lackschicht auf perforierter Membran. Oberfläche des Lacks über eine $200\text{ }\mu\text{m}$ Öffnung: (a) Ermitteltes Profil anhand einer LSM-Aufnahme und (b) REM-Aufnahme. Rückseite der mit Lack gefüllten $100\text{ }\mu\text{m}$ und $40\text{ }\mu\text{m}$ Öffnungen: (c) Ermitteltes Profil anhand einer LSM-Aufnahme und (d) REM-Aufnahme einer $100\text{ }\mu\text{m}$ Öffnung.

Tab. 5.3: Abhängigkeit der Strukturtreue von der Belichtungsdauer t_{exp} bei einer 30 μm dicken SU-8-Schicht. Die Lichtleistungsdichte ist für alle Proben gleich und beträgt 15 mW/cm².

	t_{exp} (s)	Strukturgröße (μm)			
Soll		Linie		Öffnung	
		8	13	8	13
Ist	12	7,3	12,5	11,6	16,2
	15	7,8	12,9	8,2	14,5
	18	8,4	13,5	7,6	13,4
	22	9,5	14,9	6,3	11,6

Wie in Kapitel 2.2.1 erläutert ist die Belichtungsdosis ein kritischer Parameter für die Genauigkeit der Strukturübertragung bei der SU-8-Prozessierung. Für die Optimierung dieses Prozessschrittes werden Proben aus 30 μm dickem SU-8-Lack mit vier verschiedenen Belichtungsdosen bei sonst gleichbleibenden Parametern hergestellt und die beste Probe bezüglich Auflösung und Haftung ausgewählt. Tab. 5.3 fasst die Ergebnisse zur Strukturgenauigkeit für die Belichtungszeiten 12 s, 15 s, 18 s und 22 s zusammen. Es werden sowohl äußere Abmessungen einer Linie aus SU-8-Lack als auch innere Abmessungen einer Öffnung innerhalb des quervernetzten Lacks am Lichtmikroskop kontrolliert. Mit länger werdender Belichtung werden die äußeren Dimensionen größer, die inneren dagegen kleiner. Bei einer Belichtung von 22 s beträgt die Abweichung vom Soll-Wert bis zu 1,9 μm . Die Strukturen bei Belichtungszeiten von 15 s und 18 s sind zufriedenstellend, wobei die letztere zu einer nicht vollständigen Entwicklung von kleinen Öffnungen ($R_i = 5 \mu\text{m}$) führt (vgl. Abb. 5.6a und 5.6b). Die Belichtungsdauer von 12 s liefert Strukturen mit abweichenden Dimensionen und ab einer Wandstärke von 3 μm sind die Strukturen instabil (Abb. 5.6c). Somit erweist sich für eine 30 μm dicke SU-8-Schicht die Belichtungsdauer von 15 s als optimal.

Es wurden Düsen in drei Höhen hergestellt: 30 μm , 70 μm und 90 μm .¹ Bezüglich ihrer lateralen und vertikalen Dimensionen wurden die Düsen am Lichtmikroskop, Oberflächenprofilometer und Weißlichtinterferometer (WLI) überprüft. Wie in Abb. 5.7 anhand von REM- und WLI-Aufnahmen zu sehen ist, weisen die realisierten Strukturen nahezu senkrechte Wände auf.

¹ Alle Emitter der Variante 1 wurden nur in Verbindung mit einer externen Extraktionselektrode vermessen. Sie werden im Weiteren als Emitter-Chips bezeichnet.

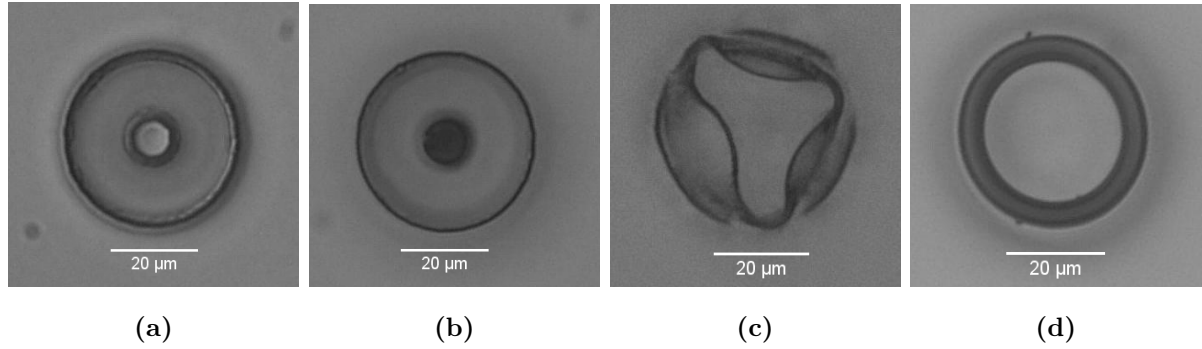
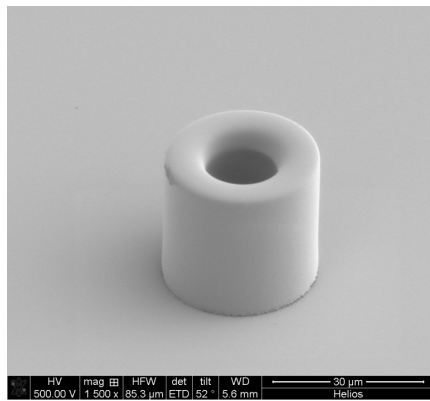
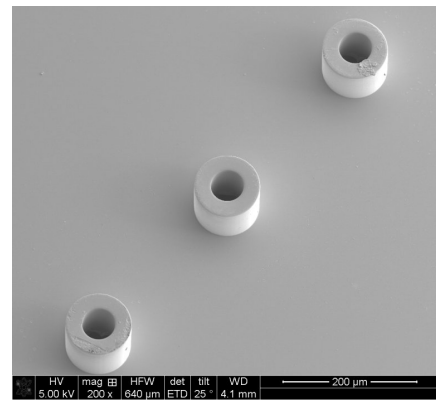


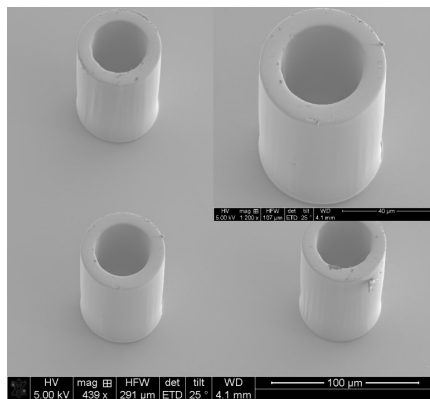
Abb. 5.6: Vergleich der Belichtungsergebnisse einer 30 µm dicken SU-8-Schicht für unterschiedliche Belichtungszeiten: 12 s, 15 s, 18 s. Bei einer Belichtungsdauer von 15 s (a) ist der Lack innerhalb einer Öffnung mit einem Radius von 5 µm noch gut entwickelt, während eine Belichtung von 18 s (b) eine nicht vollständig entwickelte Struktur liefert. Zusammengeklappte Struktur (Innenradius $R_i = 17 \mu\text{m}$, Wandstärke $w = 3 \mu\text{m}$) nach einer Belichtung von 12 s (c). Struktur mit denselben Dimensionen bei einer Belichtung von 15 s (d) ist stabil. Der Außenradius aller Strukturen beträgt 20 µm.



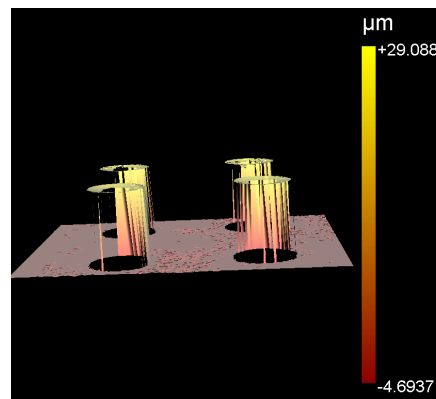
(a) REM-Aufnahme einer 30 µm hohen SU-8-Düse; $R_a = 30 \mu\text{m}$, $R_i = 7,5 \mu\text{m}$.



(b) REM-Aufnahme eines Arrays aus drei 70 µm hohen SU-8-Düsen; $R_a = 50 \mu\text{m}$, $R_i = 25 \mu\text{m}$.



(c) REM-Aufnahme eines Arrays aus vier 90 µm hohen SU-8-Düsen; $R_a = 30 \mu\text{m}$, $R_i = 20 \mu\text{m}$.



(d) WLI-Aufnahme eines Arrays aus vier 30 µm hohen SU-8-Düsen; $R_a = 20 \mu\text{m}$, $R_i = 10 \mu\text{m}$.

Abb. 5.7: REM- und WLI-Aufnahmen von Emittern der Variante 1 mit unterschiedlichen Geometrien.

5.1.2 Emitter: Variante 2

Bei der Variante 2 wird der Emitter aus zwei SU-8-Schichten aufgebaut. Dabei wird die erste Schicht, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, für die eigentliche Kapillare verwendet. Die zweite wird zu einem schmalen Ring auf der Oberkante der Kapillare strukturiert. Die Herstellungsschritte a-e aus Abb. 5.3 sind hier identisch. Die nachfolgenden Schritte sind in Abb. 5.9 dargestellt. Ein zusätzlicher vierter Maskenschritt wird benötigt. Für die Chips, die eine integrierte Extraktionslektrode beinhalten sollen, wird außerdem eine fünfte Maske verwendet, die den Bondbereich definiert (vgl. Abb. 5.8 und Abb. 5.9i).

Mit Hilfe des oberen Rings soll der Bereich des Flüssigkeitsaustritts eingegrenzt werden. Die Strukturhöhe wird so beschränkt, dass eine Realisierung auch geringer Wandstärken möglich ist. Um die notwendige dünne Lackschicht zu erzielen, wird der hier verwendete relativ viskose SU-8-Lack 3025 5:1 mit dem entsprechenden Lösungsmittel, Cyclopentanon, verdünnt. Bei einer Schleudergeschwindigkeit von 5000 RPM und einer Drehdauer von 60 s wird mit diesem verdünnten Lack eine Dicke von ca. $7\mu\text{m}$ erreicht. Diese Dicke bleibt für Düsen aller Höhen konstant. Die Gesamthöhe der Düse wird über die Dicke der ersten SU-8-Schicht eingestellt. Auch hier wird die optimale Belichtungs-dosis aus vier Proben, die unterschiedlich lang belichtet werden, ermittelt. Tab. 5.4 fasst die Ergebnisse zur Genauigkeit der Strukturübertragung für die Belichtungszeiten 8 s, 10,5 s, 13 s und 15 s zusammen. Nur die Belichtungszeit von 15 s liefert zufriedenstellende Ergebnisse bezüglich der Struktur-treue. Alle Ringe sind stabil, haben eine gute Form und weisen eine geringe Abweichung von der Soll-Größe auf (Abb. 5.10a und Abb. 5.10b). Mit abnehmender Belichtungs-dosis wird die Wandstärke der Ringe schmaler bis hin zu einer instabilen Struktur, die in sich zusammenklappt (Abb. 5.10c und Abb. 5.10d). Die relativ hohe Belichtungs-dosis, die hier trotz einer geringen Schichtdicke zum Erreichen von guten, stabilen Strukturen notwendig ist, kann durch die Veränderung der optischen Eigenschaften des Stacks, infolge einer bereits vernetzten SU-8-Unterschicht, erklärt werden. Da der Resist-Substrat-Stack ein Teil des Lichtpfads ist, haben optische Eigenschaften des Re-

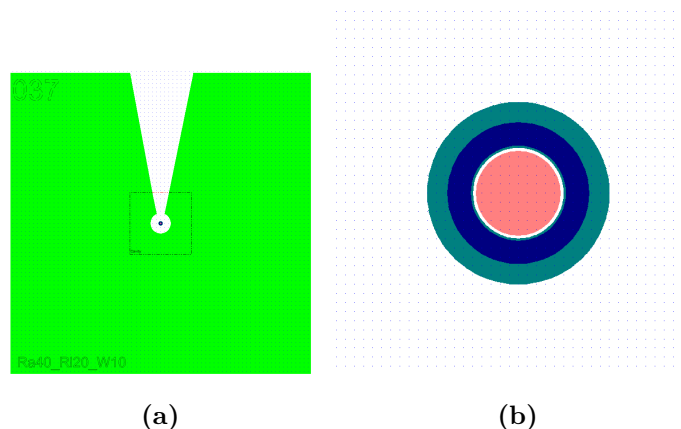


Abb. 5.8: (a) Maskenlayout für die obere Seite der Emitter-Komponente der Variante 2. Die grüne Fläche definiert den Bondbereich; bei den Chips ohne die integrierte Extraktionslektrode entfällt diese. Der keilförmige Ausschnitt in der Bondfläche dient zur visuellen Kontrolle des Sprühvorgangs beim Messen. (b) Mittlerer Bereich vergrößert; rosa: DRIE-Löcher, türkis: Kapillare (erste SU-8-Schicht), blau: oberer Ring (zweite SU-8-Schicht).

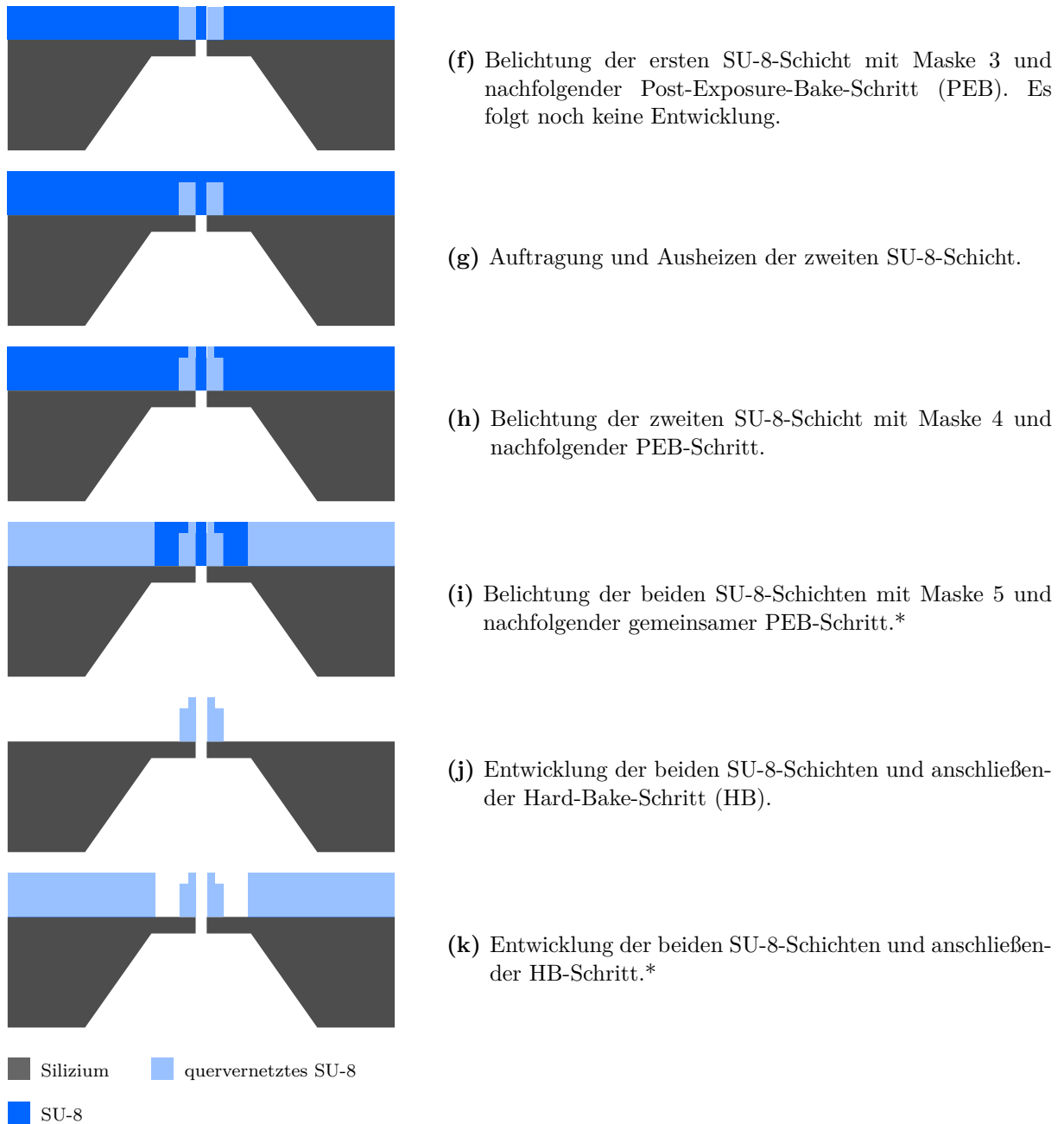


Abb. 5.9: Übersicht über den Prozessablauf zur Fertigung des ES-Chips: Emitter der Variante 2. Die Schritte a-e sind identisch zum Prozessablauf der Variante 1 (Abb. 5.3). Prozessschritte, die nur für die Fertigung der Emitter mit integrierter Extraktionselektrode benötigt werden, sind mit einem Sternchen gekennzeichnet.

sists wie Absorptionskoeffizient und Brechungsindex, seine Dicke sowie die Reflektivität des Substrats einen Einfluss auf die tatsächliche Energie, die der Resist erhält. Im Fall des polymerisierten SU-8-Lacks steigt der Absorptionskoeffizient bei 365 nm von 38 cm^{-1} auf 49 cm^{-1} [125]. Die Transparenz sinkt, sodass weniger Licht am Substrat ankommt und reflektiert wird. Die Energie des reflektierten Strahls steht somit für die Belichtung des Lacks nicht zur Verfügung. Die empfohlene Belichtungs-dosis für nicht reflektierende Substrate steigt im Vergleich zum Silizium um 50 % [50, 123, 126].

Tab. 5.4: Abhängigkeit der Strukturtreue von der Belichtungsdauer t_{exp} bei der oberen 7 μm dicken SU-8-Schicht. Die Lichtleistungsdichte ist für alle Proben gleich und beträgt 15 mW/cm².

	t_{exp} (s)	Strukturgröße (μm)		
Soll		7,5	5	2,5
Ist	8	3,7	2,8 ^b	- ^a
	10,5	5,1	3,4	- ^b
	13	5,9	3,23	1,14 ^b
	15	6,9	4,6	1,5

^a Strukturen der zweiten Schicht fehlen teilweise.

^b Strukturen der zweiten Schicht sind ganz oder teilweise in sich zusammengefallen.

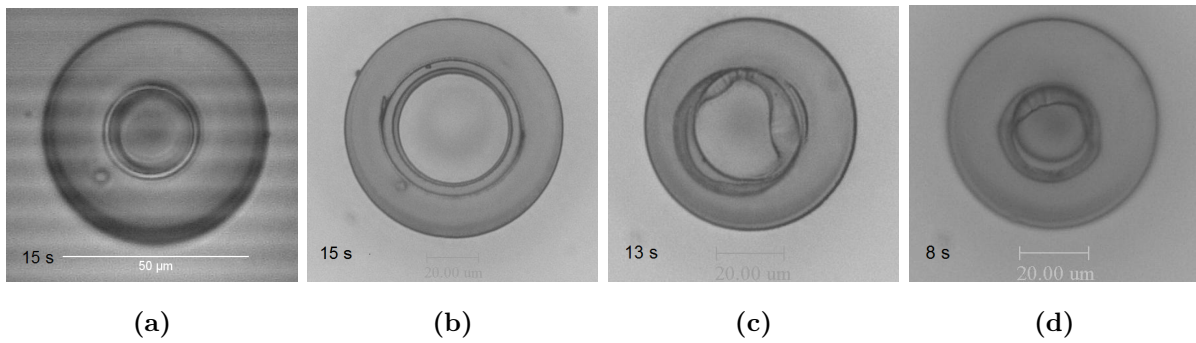


Abb. 5.10: Vergleich der Belichtungsergebnisse der zweiten SU-8-Schicht für unterschiedliche Belichtungszeiten: 15 s, 13 s, 8 s. Gute und stabile Strukturen auch bei geringen Wandstärken von 2,5 μm (a) und 5 μm (b) liefert die 15 s lange Belichtung. Der Innenradius R_i beträgt hier 10 μm bzw. 20 μm . (c) Zusammengeklappte Struktur mit einer Wandstärke von 2,5 μm bei einer Belichtung von 13 s; $R_i = 15 \mu\text{m}$. Eine Belichtung von 8 s führt bereits bei einer Wandstärke von 5 μm zu instabilen Strukturen; $R_i = 10 \mu\text{m}$ (d).

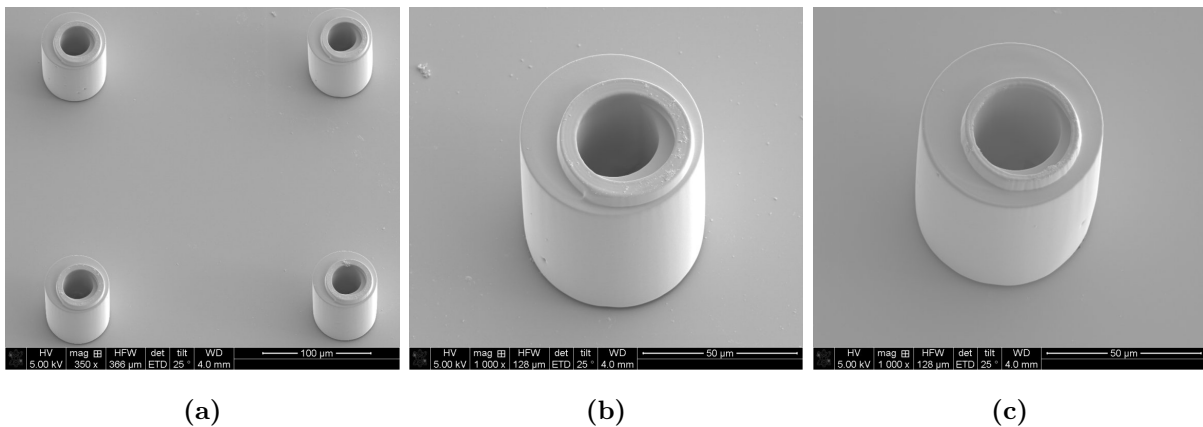


Abb. 5.11: REM-Aufnahmen von Emittlern der Variante 2. (a) Ein Array aus vier 70 μm hohen SU-8-Düsen; mit $R_a = 30 \mu\text{m}$, $R_i = 15 \mu\text{m}$ und einer Wandstärke des oberen Rings $w = 5 \mu\text{m}$. (b) Eine 70 μm hohe SU-8-Düse; mit $R_a = 30 \mu\text{m}$, $R_i = 15 \mu\text{m}$ und $w = 5 \mu\text{m}$. Zu sehen ist die Fehljustage zwischen zwei aufeinanderfolgenden Masken; diese führt jedoch zu keinem Ausschuss, da die innere Öffnung von dem äußeren Rand des Rings komplett bedeckt ist. (c) Eine 70 μm hohe SU-8-Düse; mit $R_a = 30 \mu\text{m}$, $R_i = 15 \mu\text{m}$ und $w = 2,5 \mu\text{m}$.

Die Düsen der Variante 2 wurden in drei Höhen hergestellt: $40\text{ }\mu\text{m}^2$, $70\text{ }\mu\text{m}^3$ und $90\text{ }\mu\text{m}^3$. Abb. 5.11 zeigt REM-Aufnahmen der fertigen Emitter-Chips.

5.1.3 Extraktionselektrode

Der Extraktionselektroden-Wafer ist ähnlich wie der Emitter-Wafer aufgebaut (gespiegeltes Design). Zur Herstellung werden drei Maskenschritte benötigt. Diese legen die Bereiche für Kavitäten, DRIE-Öffnungen und Bondflächen fest. Die Prozessfolge ist somit mit der des Emitters bis einschließlich zum Schritt Trockenätzen (Abb. 5.3 a-d) gleich. Die nachfolgende Prozessschritte sind in Abb. 5.12 zu sehen.

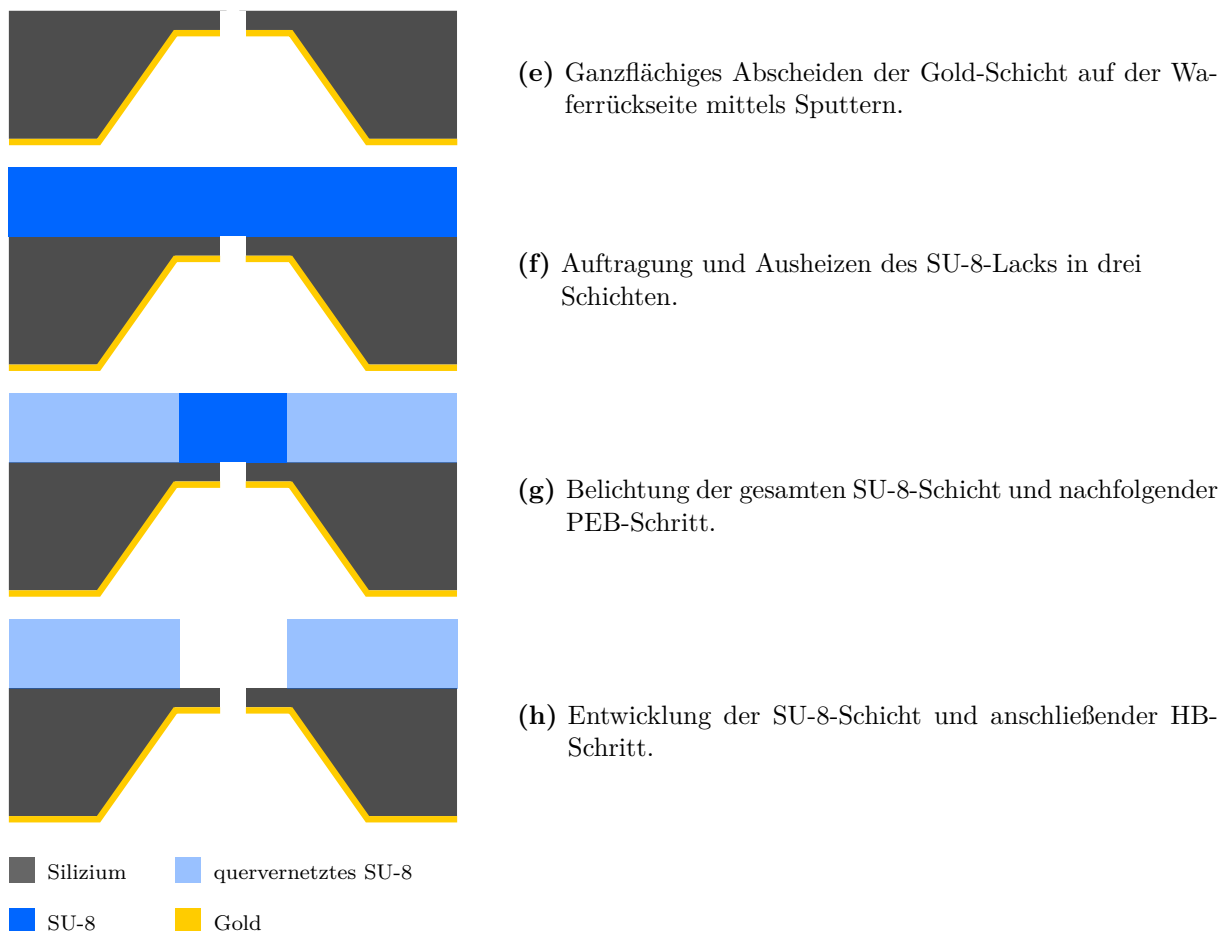


Abb. 5.12: Übersicht über den Prozessablauf zur Fertigung des ES-Chips: Extraktionselektrode.

Nach dem Öffnen der Löcher in den Membranen wird zunächst eine Metallisierungsschicht aus Gold mittels Sputter-Verfahren ganzflächig auf der Rückseite des Wafers abgeschieden (Abb. 5.12e). Eine dünne Chromschicht dient dabei als Haftvermittler. Die ca. $140\text{ }\mu\text{m}$ dicke SU-8-Schicht wird in drei Schritten aufgebracht. Dabei ist zu beachten, dass die Schichtdicke beim Schleuderprozess unter anderem von der Substratoberfläche beeinflusst

² Emitter wurden nur in Verbindung mit einer externen Extraktionselektrode vermessen.

³ Emitter wurden sowohl in Verbindung mit einer externen als auch mit einer integrierten Extraktionselektrode vermessen.

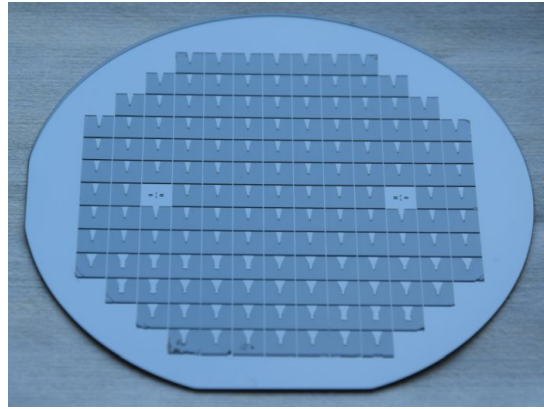


Abb. 5.13: Fertig prozessierte Bondschicht aus drei Lagen SU-8.

wird. So ergibt sich bei gleichen Schleuderparametern auf dem Si-Wafer eine geringere Schichtdicke von $(35,0 \pm 1,3) \mu\text{m}$ als auf der SU-8-Oberfläche $((53,0 \pm 1,7) \mu\text{m})$. Da für das adhäsive Bonden die SU-8-Ketten beweglich und somit nicht vollständig quervernetzt sein müssen (vgl. Kapitel 5.2), wird bei der Prozessierung der Bondschicht ein verkürzter PEB durchgeführt. Abb. 5.13 zeigt die fertige strukturierte Schicht.

5.2 Aufbau der Chips

5.2.1 Adhäsives Bondverfahren

Zum Verbinden der beiden Wafer wird in dieser Arbeit das adhäsive Bonden gewählt. Bei diesem Bondverfahren wird eine adhäsive Zwischenschicht verwendet, die wie eine Art Kleber zwei Substrate miteinander verbindet. Der Prozess zeichnet sich im Vergleich zu dem alternativen anodischen Bonden (Prozesstemperaturen im Bereich von 300 - 450 °C [126]) durch eine geringe Prozesstemperatur aus. Die niedrige Prozesstemperatur ist hier das maßgebende Kriterium, da bereits Strukturen aus SU-8 vorhanden sind. Der quervernetzte SU-8-Lack weist eine thermische Stabilität von 279 - 311 °C auf [57]. Als Material für die Zwischenschicht bietet sich wiederum SU-8 an.

5.2.1.1 Theoretische Betrachtungen

Beim adhäsiven Bondverfahren wird in der Regel eine Polymerschicht auf ein Substrat bzw. auf beide zu bondende Substrate aufgebracht. Diese werden zueinander ausgerichtet und miteinander in Kontakt gebracht. Anschließend wird auf den Stapel ein Druck ausgeübt und gegebenenfalls geheizt. In der vorliegenden Arbeit befindet sich die Polymerschicht auf beiden Wafern. Zur Beschreibung des Zustandekommens des Bonds an einer Polymer-Polymer-Grenzfläche werden folgende zwei Theorien herangezogen: die Adsorptionstheorie beschreibt die Anfangsphase der Bondbildung während die Diffusionstheorie den Austausch von Ketten an der Grenzfläche erklärt. Bringt man zwei Materialien in einen sehr engen Kontakt, so wirken zwischenmolekulare Kräfte wie van der Waals'

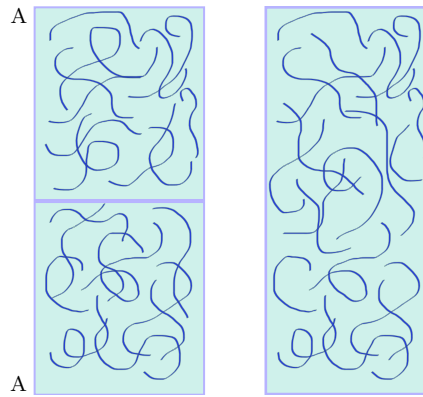


Abb. 5.14: Interdiffusion der Polymerketten an der Polymer-Polymer-Grenzfläche eines symmetrischen Paares (in Anlehnung an [32,130]). Von links nach rechts: Kontakt und Benetzung; Diffusion.

Kräfte, Dipol-Dipol-Kräfte und Wasserstoffbrücken zwischen den Atomen der angrenzenden Materialien [127]. Da die genannten Kräfte erst bei Abständen in Å-Bereich (0,3–0,5 nm [128]) wirksam sind, sind eine gute Benetzbarkeit zwischen den Bondpartnern und deren Verformbarkeit zwingend, um die Unebenheiten der Oberfläche auszugleichen und somit den engen Kontakt zu erreichen. In einer Polymerschmelze sind die einzelnen Ketten miteinander verknäult. Dadurch sind ihre lateralen Bewegungen auf einen zylindrischen Bereich um die Kette beschränkt [129]. Entlang dieses gedachten Rohres sind die geschlängelten Bewegungen ungehindert (*reptation model*). Angefangen von den freien Enden der Kette wird der initiale Zylinder verlassen und ein neuer Bereich kann eingenommen werden [129]. So können die Ketten die Grenzfläche durchdringen und sich dann wieder verknäulen [129] (Abb. 5.14), wodurch ein Bond entsteht.

Für die Prozessierung von SU-8 folgt aus den vorangehenden Betrachtungen, dass der Lack für den Bondprozess nicht vollständig quervernetzt sein darf, da sonst die Ketten in ihrem Netzwerk erstarrt sind und dem Bondprozess nicht mehr zur Verfügung stehen. Für eine gute Verbindung soll die vollständige Polymerisation erst beim Bonden erfolgen. Bonden mit SU-8 als adhäsive Zwischenschicht findet eine breite Anwendung in der Herstellung von Mikrofluidik-Chips [32–37]. Dabei wird häufig der SU-8-Lack nur auf einem der beiden Substrate strukturiert, das andere (Pyrex-Glas) trägt den unbelichteten Lack. Erst nach dem Bondprozess wird dieser durch das Glassubstrat belichtet und beim PEB quervernetzt [34–36]. Hier ist eine teilweise Quervernetzung jedoch nicht vermeidbar, da die SU-8-Bondschiicht strukturiert wird. Außerdem kann der nicht bzw. zu wenig polymerisierte SU-8-Lack bei über die Glastemperatur hinausgehenden Bondtemperaturen zum Fließen kommen und gegebenenfalls die vorhandenen Kanäle verstopfen [33]. Für Bonden mit strukturiertem SU-8-Lack können verschiedene Prozessschritte wie Dauer und Temperatur des Soft-Bakes bzw. des PEBs sowie die Belichtungs-dosis angepasst werden [33, 37], um die klebenden Eigenschaften vom Lack für den Bondprozess beizubehalten. In dieser Arbeit wird beim Extraktionselektroden-Wafer die Dauer des PEB-Schritts verkürzt, um zu gewährleisten, dass noch bewegliche Ketten vorhanden sind, während der Emitter-Wafer mit Standard-Parametern prozessiert wird. Nähere Untersuchungen zur SU-8-Prozessierung wurden in diesem Zusammenhang in der Bachelorarbeit von C. Mettel durchgeführt [131].

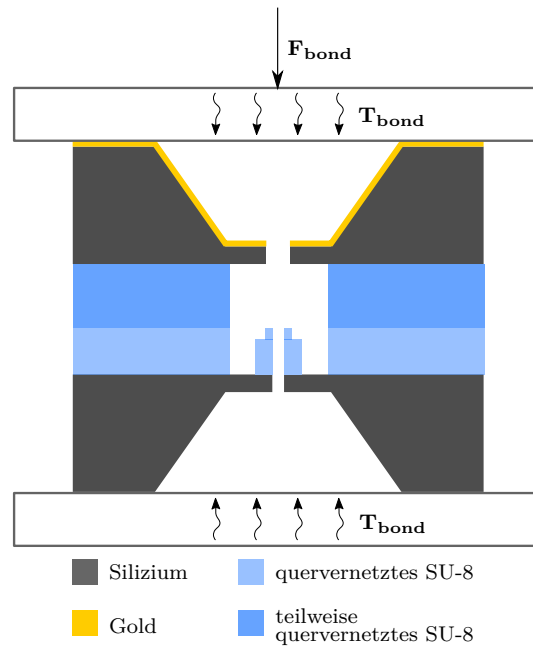


Abb. 5.15: Schematische Darstellung des adhäsiven Bondprozesses zum Aufbau des ES-Chips.

5.2.1.2 Experimentelle Durchführung

Der Bondprozess wird in einer Bondkammer durchgeführt, bei der Parameter wie ausgeübte Kraft, Temperatur und Umgebungsdruck einstellbar sind (Abb. 5.15). Der Einfluss von Bondtemperatur, Bondkraft und Bondzeit auf den Bond wurde bei Atmosphärendruck untersucht. Eine quantitative Aussage über die Güte des Bonds lässt sich anhand eines Zugversuchs treffen. Für ausgewählte Parameterkombinationen werden jeweils drei Proben vermessen (vgl. Kapitel 2.2.5). Der SU-8-Lack für die Zugversuchsproben wurde wie für die Herstellung der ES-Chips prozessiert. Gebondet wurden zwei Waferviertel, die unterschiedlich große Quadrate aus SU-8 beinhalten und manuell zueinander ausgerichtet sind. Beim Bondprozess wird vor dem Anlegen der Soll-Kraft bei einer Vorkraft von 500 N auf die Soll-Temperatur geheizt. Vor der Entnahme wird der Stack bei noch wirkender Kraft auf 65 °C abgekühlt. In Abb. 5.16 sind die Ergebnisse zu den Untersuchungen der Bondstärke für unterschiedliche Bondtemperaturen und Kräfte bei einer Bondzeit von 30 min zusammengefasst. Als Vergleich ist die Bondstärke für eine verkürzte Bondzeit von 15 min bei einer Bondkraft von 1000 N und einer Bondtemperatur von 100 °C aufgeführt. Dies ist auch die Parameterkombination, bei der die maximale Bondstärke von 15,2 MPa erzielt wird. Die Erhöhung der Bondkraft und der Bondtemperatur führen zu einer stärkeren Verformung der Strukturen (Abb. 5.17) und einer Abnahme der Bondfestigkeit. Der minimale Wert liegt bei 4,24 MPa für eine Bondkraft von 2000 N bei einer Bondtemperatur von 100 °C. Charakteristisch ist die hohe Standardabweichung für alle Parameterkombinationen. Dies kann auf die Empfindlichkeit des adhäsiven Bondprozesses bezüglich der Homogenität der Bondschichtdicke [32, 60] und auf die Fehljustage beim manuellen Ausrichten zurückgeführt werden.

Der Extraktionselektroden-Wafer und der Emitter-Wafer werden bei der maximalen Kraft des Bonders von 3000 N und einer Temperatur von 100 °C miteinander gebondet. Mit einer

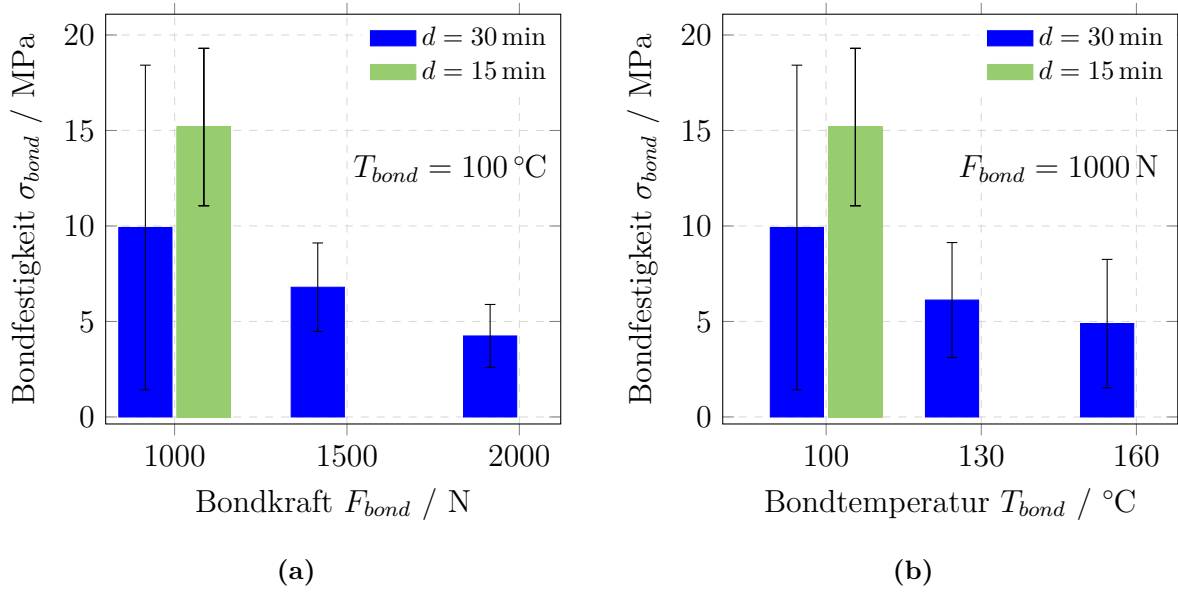


Abb. 5.16: Ergebnisse der gemessenen Bondfestigkeiten σ_{bond} in Abhängigkeit von der Bondkraft F_{bond} (a) und der Bondtemperatur T_{bond} (b). Mit einer Gesamtbondfläche von 443 mm^2 entsprechen den Kräften 1000 N, 1500 N und 2000 N die Drücke von $225,73\text{ N/cm}^2$, $338,60\text{ N/cm}^2$ und $451,46\text{ N/cm}^2$.

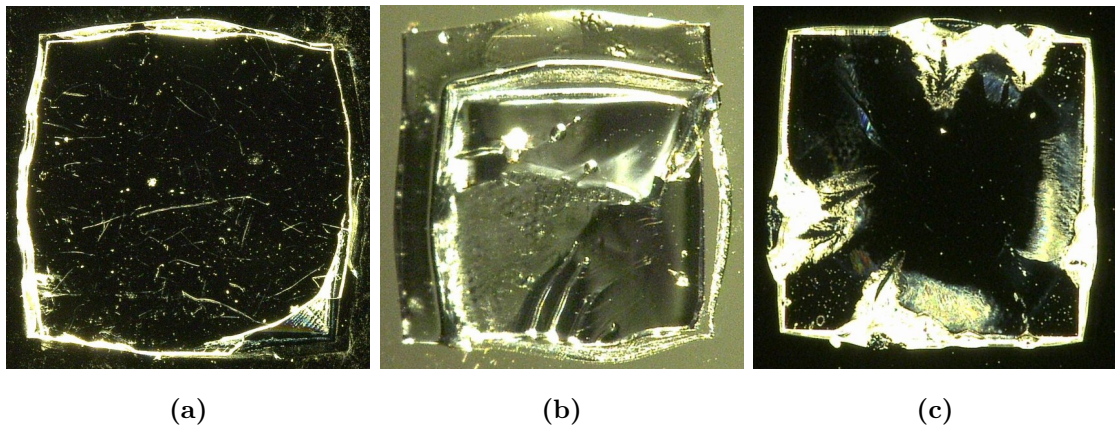
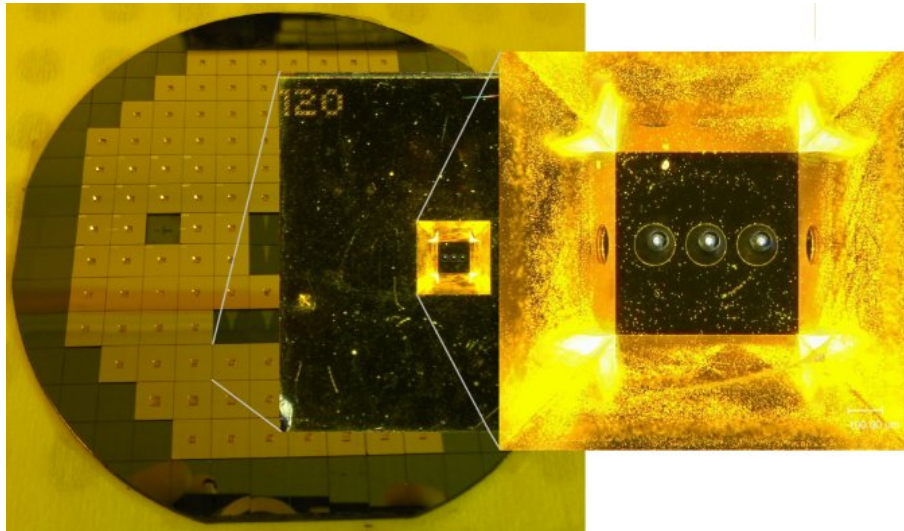
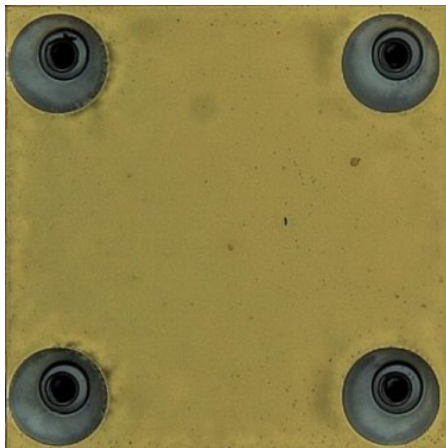


Abb. 5.17: Verformte SU-8-Strukturen nach einem Bondprozess bei 1000 N & 160 $^\circ\text{C}$ (a) und 2000 N & 100 $^\circ\text{C}$ (b). Wenig Verformung zeigt die SU-8-Struktur bei einem Bond mit 1000 N & 100 $^\circ\text{C}$ (c). Bei (b) ist die Fehljustage der Strukturen zueinander deutlich erkennbar.

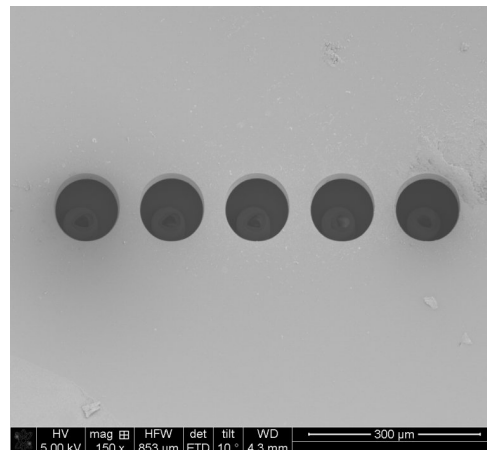
SU-8-Gesamtfläche von $4517,73\text{ mm}^2$ ergibt sich ein im Vergleich zu Vorversuchen geringerer ausgeübter Druck von ca. 65 N/cm^2 . Es wird bei diesen Parametern eine ausreichende Bondstärke von ca. 1 MPa erreicht. Abb. 5.18 zeigt die fertigen vereinzelt Chips.



(a)



(b)

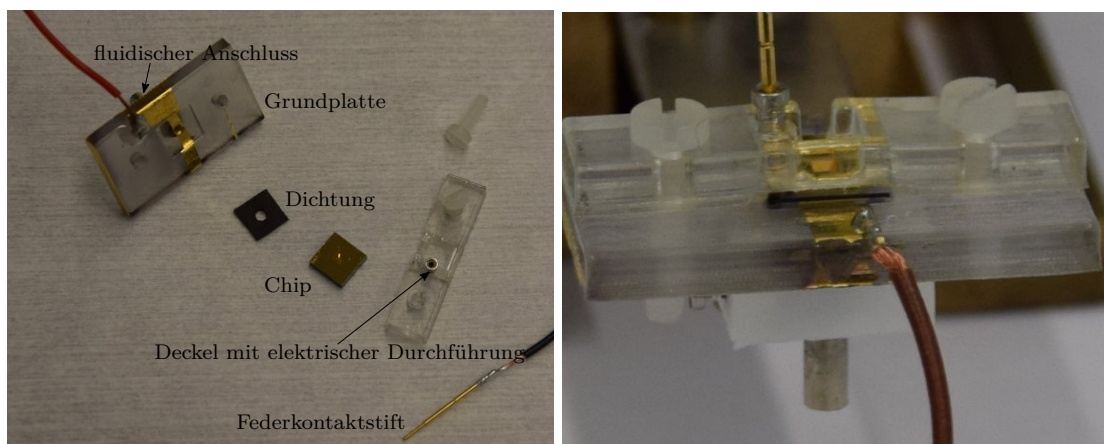


(c)

Abb. 5.18: Aufnahmen von fertig aufgebauten ES-Chips. (a) Foto-Aufnahme von vereinzelt, noch auf der Sägefolie anhaftenden Chips; im Insert Mikroskopaufnahme eines einzelnen Chips sowie vergrößerter Ausschnitt der Kavität mit drei in der Reihe angeordneten Emitttern der Größe $h = 90 \mu\text{m}$, $R_a = 30 \mu\text{m}$, $R_i = 15 \mu\text{m}$. (b) Mikroskopaufnahme einer Membran mit einem Array aus vier Emitttern der Größe $h = 70 \mu\text{m}$, $R_a = 30 \mu\text{m}$, $R_i = 15 \mu\text{m}$. (c) REM-Aufnahme eines Emitter-Zeilennarrays.

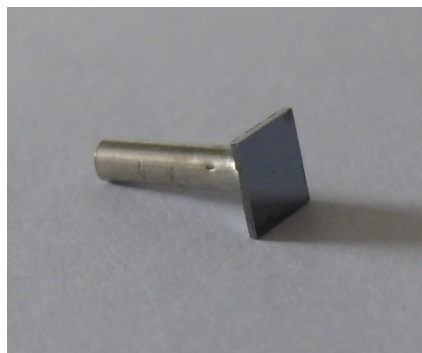
5.2.2 Verbinden

Für die Versorgung des Chips mit einer Flüssigkeit werden fluidische Anschlüsse benötigt. Im Falle des Emitter-Chips ohne integrierte Extraktionselektrode wird als Anschluss eine Aderendhülse direkt auf die Rückseite rings um die Kavität geklebt (Abb. 5.19c). Diese fungiert auch als elektrischer Anschluss. Für den ES-Chips mit integrierter Extraktionselektrode wird ein Adapter, der sowohl einen fluidischen als auch einen elektrischen Anschluss ermöglicht, entwickelt. Die Benutzung des Adapters erlaubt außerdem einen schnellen Austausch der Chips. Dieser wird mit Hilfe eines 3D-Druckers gefertigt und besteht aus einer Grundplatte und einem Deckel (Abb. 5.19a und b). Die Grundplatte beinhaltet in der Mitte eine Vertiefung für den Chip, ein Durchloch für den rückseitigen fluidischen Anschluss und zwei seitlich angeordnete Gewindebohrungen. Zur elektrischen Kontaktierung der Emitter-Einheit wird durch eine Schattenmaske eine Goldschicht in die Mitte der Grundplatte gesputtert. Als Dichtung wird eine leitfähige Stanzdichtung verwendet. Der Deckel dient zum Klemmen des Chips mit Hilfe von Schrauben sowie für die elektrische Kontaktierung der Extraktionselektrode. Für die Kontaktierung wird ein Federkontaktstift in eine vorgesehene elektrische Durchführung im Deckel gesteckt.



(a) Adapter für den ES-Chip mit integrierter Extraktionselektrode und die zugehörigen Komponenten.

(b) Adapter mit eingebautem ES-Chip.



(c) Emitter-Chip mit geklebtem Anschluss.

Abb. 5.19: Aufbau und Verbindung des Emitter-Chips und des ES-Chips.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die Aufbauten der Emitter-Chips und der Elektrospray-Chips, bestehend aus einer Emitter-Einheit und einer Extraktionselektrode, dargelegt. Die gesamten Prozesse, die zur Herstellung der Chips notwendig sind, werden beschrieben und die relevanten Besonderheiten der eingesetzten Technologien erläutert.

Die zum Aufbau des ES-Chips notwendigen Komponenten haben ein zueinander gespiegeltes Design und werden durch nass- und trockenchemische Siliziumstrukturierung gefertigt. Die Erzeugung von Emittlern erfolgt mittels fotolithografischer Strukturierung des Negativlacks SU-8. Dabei werden zwei Designs realisiert: mit einem zusätzlichen oberen Ring zur Vermeidung des Überlaufens der Flüssigkeit bzw. ohne. Die beiden Komponenten werden durch adhäsives Bonden mittels einer SU-8-Zwischenschicht miteinander verbunden.

Die Emitter-Chips werden auf der Rückseite durch Kleben mit fluidischen Anschlüssen versehen. Für die ES-Chips wurde für die fluidischen und elektrischen Anbindungen ein Adapter entwickelt, der mittels 3D-Drucktechnik gefertigt wird. Dieser weist einen fluidischen Anschluss, eine leitfähige Stanzdichtung und eine elektrische Durchführung für einen Federkontaktstift auf.

6 Ergebnisse und Diskussion: Charakterisierung der ES-Chips

Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf der Charakterisierung der Elektrospray-Chips, insbesondere bezüglich der erforderlichen Start-Spannung für verschiedene geometrische Variationen, die bereits in Kapitel 4 beschrieben wurden. Zunächst werden der dazu genutzte Messaufbau und die Messmethodik erläutert. Dann folgen die Ergebnisse für die zwei realisierten Varianten des Emitter-Chips und für die ES-Chips mit integrierter Elektrode sowie die Diskussion der gewonnen Ergebnisse.

6.1 Messaufbau und Messmethodik

6.1.1 Start-Spannung

Die Charakterisierung der Emitter-Chips erfolgt mit Hilfe des in Abb. 6.1 und Abb. 6.2 dargestellten Messaufbaus. Dieser besteht aus einer Hochspannungsquelle, einer extern angebrachten Extraktions- und Kollektorelektrode, einem Multifunktionsgerät (*source*

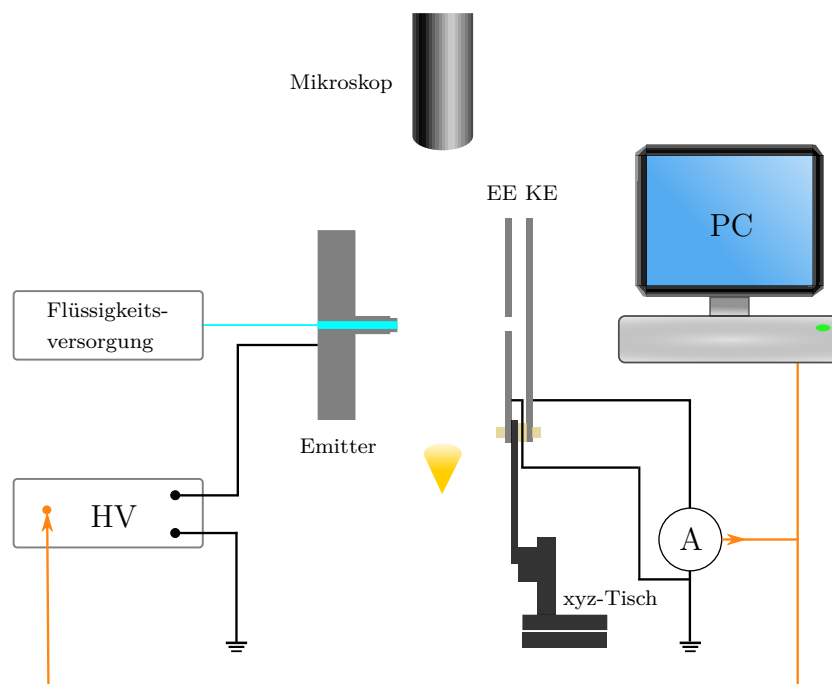
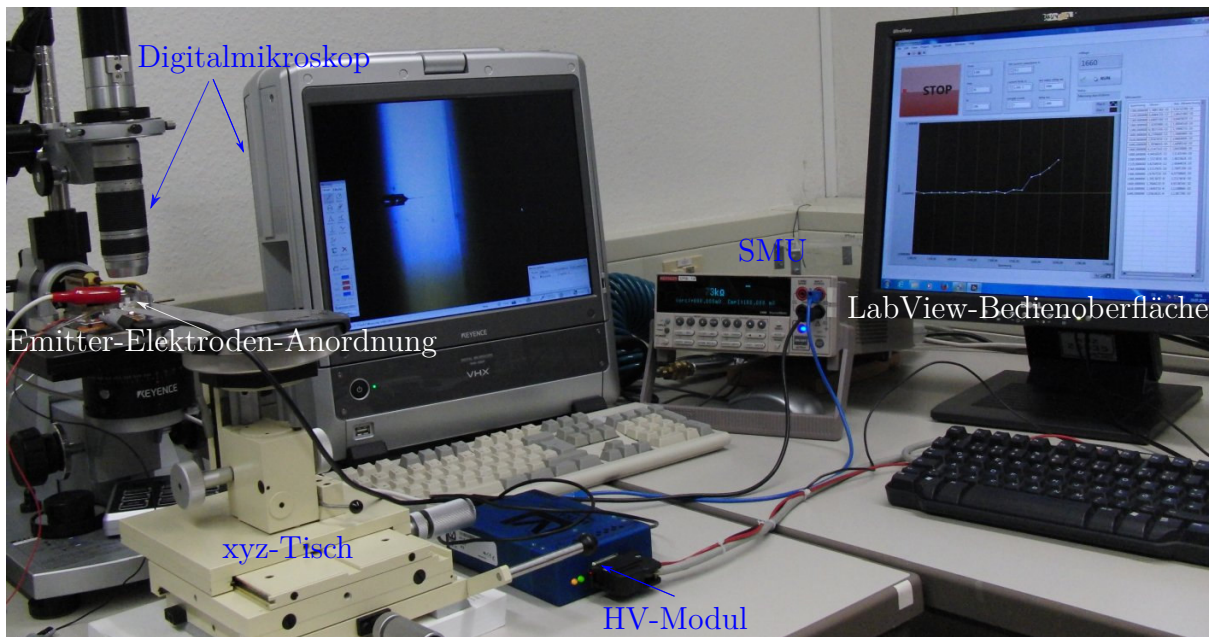
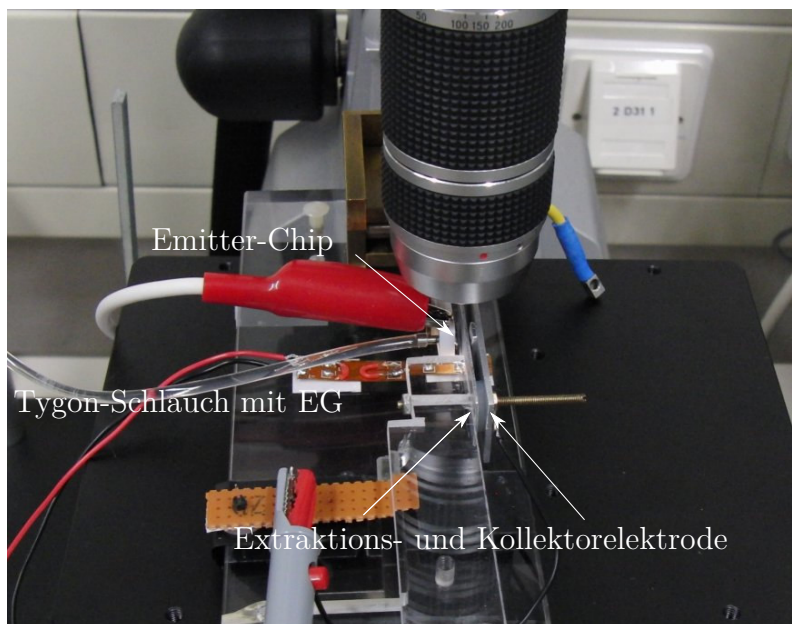


Abb. 6.1: Schematische Darstellung des Messaufbaus mit einer externen Extraktionselektrode. EE: Extraktionselektrode; KE: Kollektorelektrode.



(a) Übersicht.



(b) Vergrößerte Darstellung der Emitter-Elektroden-Anordnung.

Abb. 6.2: Fotografische Aufnahmen des Messaufbaus.

measure unit, *SMU*), einem PC und einer Datenerfassungskarte (*data acquisition*, *DAQ*) zur Steuerung sowie einer Anordnung zur Flüssigkeitsversorgung. Die zu zerstäubende Flüssigkeit wird entweder über einen definierten hydrostatischen Druck oder mit Hilfe von einer Spritzenpumpe¹ mit einem konstanten Fluss durch einen Tygon-Schlauch zum Chip befördert, sodass sich am Kapillarrand eine Flüssigkeitsteilsphäre bildet. Im Fall der Flüssigkeitsversorgung über den hydrostatischen Druck wird eine 60 ml-Spritze, die über

¹ *KD Scientific, KDS 210*

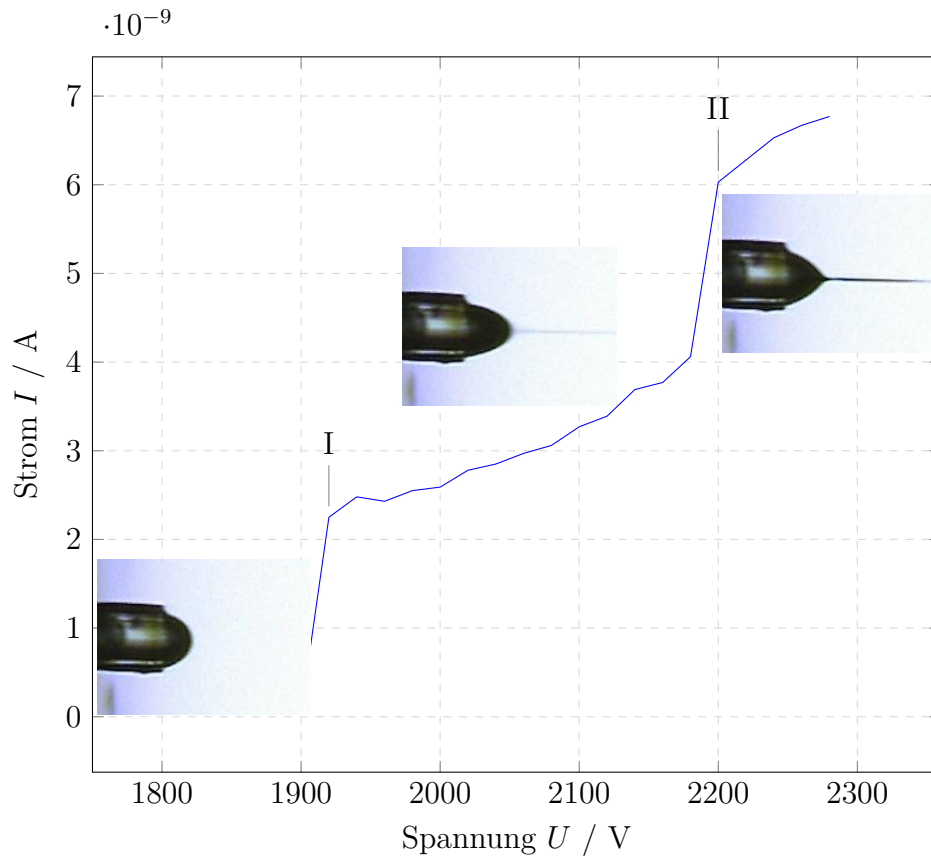


Abb. 6.3: Beispiel einer Strom-Spannungs-Kurve. Die Bereiche I und II kennzeichnen das Einsetzen des jeweiligen Modus; I: Start des Sprühvorgangs im pulsierenden Modus, II: Einsetzen des stabilen Cone-Jet-Betriebs.

einen Luer-Adapter mit dem Schlauch verbunden wird, als Reservoir verwendet und in ein Stativ eingespannt. Die verwendete Spritze hat mit einem Durchmesser von 2,8 cm eine viel größere Querschnittsfläche als die der realisierten Düsen, sodass kaum eine Änderung des Flüssigkeitspegels während des Spray-Vorgangs stattfindet. Der Chip wird mit dem fluidischen Anschluss am Arm eines einachsigen Mikromanipulators befestigt, der auf einer speziell angefertigten Platte aus Plexiglas unter einem Mikroskop platziert wird. Die Extraktionselektrode und die Kollektorelektrode werden mit Hilfe eines xyz-Tisches, der mit einem zusätzlichen Verlängerungsarm ausgestattet ist, relativ zum Emitter justiert und positioniert. So kann ein beliebiger Abstand zwischen dem Emitter und der Extraktionselektrode eingestellt werden. Die Kollektorelektrode ist durch eine Scheibe mit einer Dicke von 1,6 mm von der Extraktionselektrode getrennt. Extraktionselektroden mit einer Austrittsöffnung ab einem Durchmesser von 400 μm wurden aus Aluminiumplättchen gefertigt, während Elektroden mit feineren Öffnungen mikromechanisch aus Silizium hergestellt und anschließend mit Gold besputtert wurden. Die gebondeten ES-Chips mit integrierter Extraktionselektrode werden mit Hilfe des in Kapitel 5.2.2 vorgestellten Adapters vermessen. Als Hochspannungsquelle wird das steuerbare HV-Modul der *E Serie* von *Ultra Volt®* verwendet. Über ein LabView-Programm wird die DAQ-Karte angesteuert, die ein analoges Signal zwischen 0 V und 10 V für den Eingang des HV-Moduls bereitstellt. Die Ausgangsspannung skaliert mit dem Eingangssignal, sodass bei 10 V die maximal mögliche Spannung (hier 4 kV) geliefert wird. Die Spannung wird linear erhöht und synchron dazu

Tab. 6.1: Physikalische Eigenschaften von Ethylenglykol.

Dichte ρ_{fl} (kg/m ³)	Oberflächenspannung γ_{fl} (N/m)	Viskosität η (Pa s)	Leitfähigkeit σ_{el} (S/m)	Permittivität ϵ_{fl}
1110 ^a	0.048 ^b	0,021 ^b	$4 \cdot 10^{-5c}$	38,7 ^b

^a Spezifikationsangabe vom Lieferanten, *Carl Roth GmbH*.^b [27].^c Gemessen mit einem Konduktometer *LF 597-S* von *WTW*.

wird der Strom an der Kollektorelektrode mit einem Multifunktionsgerät² gemessen. Die Start-Spannung lässt sich anhand eines Sprungs in der Strom-Spannungs-Kurve ermitteln (Abb. 6.3). Gleichzeitig wird der Sprühprozess durch ein Digitalmikroskop³ beobachtet. Die verschiedenen Modi lassen sich visuell deutlich unterscheiden. Der Cone-Jet-Betrieb ist anhand eines stabilen kontinuierlichen Flüssigkeitsstrahls zu erkennen (vgl. Inserts in Abb. 6.3). Als Testflüssigkeit kommt Ethylenglykol (C₂H₆O₂, Abk.: EG) zum Einsatz. Die physikalischen Eigenschaften von EG sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Bei der Wahl der Testflüssigkeit wurde auf eine moderate Oberflächenspannung geachtet, um die Start-Spannung gering zu halten.

Zur Bestimmung der Start-Spannungen werden mindestens drei Messungen für jeden veränderbaren Parameter durchgeführt und Mittelwerte gebildet. Außerdem werden nach Möglichkeit drei Chips mit identischem Bau vermessen. Alle Messungen erfolgen bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur sowie im positiven ES-Betriebsmodus, d.h., dass am Emitter ein positives Potential und an der Extraktionselektrode Erdpotential anliegen. Der negative Betriebsmodus ist zwar prinzipiell möglich, ist jedoch durch niedrigere Durchbruchspannungen eingeschränkt. Die gemessenen Durchbruchspannungen sind im negativen Betriebsmodus bis zu 465 V unter den entsprechenden Werten des positiven Betriebsmodus (vgl. Tab. 6.2). Bei Atmosphärendruck liegen die zum Einsetzen des Elektrosprays notwendigen Spannungen über der jeweiligen Durchbruchspannung im negativen Betriebsmodus.

Tab. 6.2: Vergleich der gemessenen Durchbruchspannungen U_{Db} im positiven und negativen Betriebsmodus für verschiedene Abstände zwischen dem Emitter und der Extraktionselektrode.

	Elektrodenabstand d (μm)			
	200	300	400	500
U_{Db} (V), positiver Betriebsmodus	1563 ± 11	1987 ± 23	2320 ± 36	2565 ± 7
U_{Db} (V), negativer Betriebsmodus	1402 ± 30	1647 ± 49	1880 ± 10	2100

² *Keithley 2400*³ *VHX-500FD* von *Keyence*

6.1.2 Flussrate

Zur experimentellen Bestimmung der Flussrate Q , die sich beim Elektrospray einstellt, wurden zwei verschiedene einfache Methoden eingesetzt. Zum einen das präzise Wiegen der aufgesammelten zerstäubten Flüssigkeit, zum anderen die Messung der Flüssigkeitspegeländerung in einer feinen Kapillare. Diese werden im Folgenden kurz erläutert.

Bei der ersten Methode werden die während des Elektrosprays erzeugten Flüssigkeitstropfen nach dem Verlassen der Extraktionselektrode an der Kollektorelektrode (vgl. Abb. 6.1) bei einer konstanten Extraktionsspannung für eine bestimmte Zeit (120–180 s) gesammelt. Die Extraktions- und Kollektorelektrode liegen beide auf Erdpotential, sodass die Tropfen sich zwischen den beiden Elektroden in einem feldfreien Raum befinden. Anschließend werden die Elektroden mit einer Präzisionswaage⁴ gewogen, wobei das Nettogewicht der Elektroden bekannt und in der Waage gespeichert ist. Die Flussrate errechnet sich aus der gemessenen Flüssigkeitsmasse m_{fl} , der Dichte ρ_{fl} und der Zeit t , innerhalb welcher die Flüssigkeit gesammelt wird, nach

$$Q = \frac{m_{\text{fl}}}{\rho_{\text{fl}} t}. \quad (6.1)$$

Bei der zweiten Methode wird eine Glaskapillare mit Luer-Anschluss⁵ als Flüssigkeitsreservoir benutzt. Die verwendete Kapillare hat einen Innendurchmesser von $(1,00 \pm 0,05)$ mm und verfügt über eine feine Skalenteilung von 500 μm (Abb. 6.4), sodass pro Teilung sich ein Volumen von 393 nl ergibt. Diese wird auf einer gewünschten Höhe in horizontaler Position befestigt. Die durch den Spray-Vorgang resultierende Volumenänderung über eine bestimmte Zeit bei einer konstanten Extraktionsspannung wird durch die Änderung des Flüssigkeitspegels Δl erfasst. So ergibt sich mit dem Innendurchmesser der Glaskapillare D_i für die Flussrate Q :

$$Q = \frac{\pi D_i^2 \Delta l}{4t}. \quad (6.2)$$



Abb. 6.4: Fotografische Aufnahme der zur Bestimmung der Flussrate verwendeten Glaskapillare.

⁴ R 300S von Sartorius

⁵ Hilgenberg GmbH

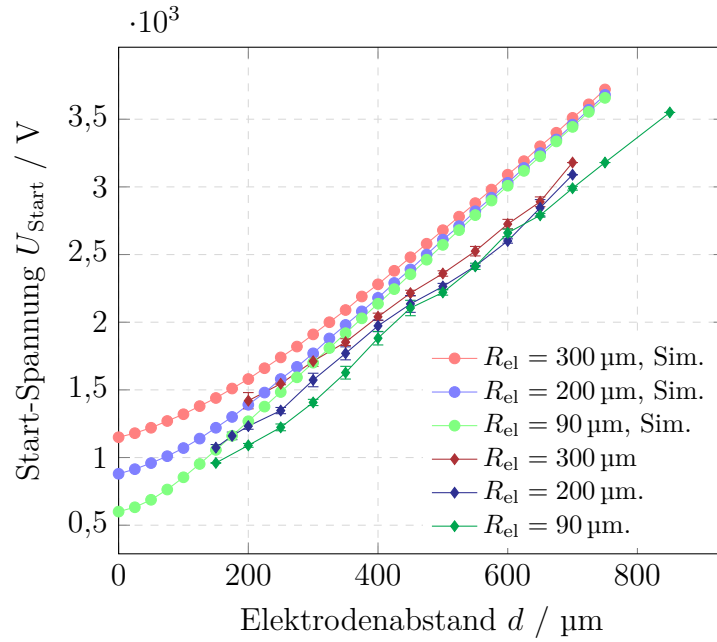
6.2 Ergebnisse: Einzelemitter

6.2.1 Start-Spannung: Emitter der Variante 1

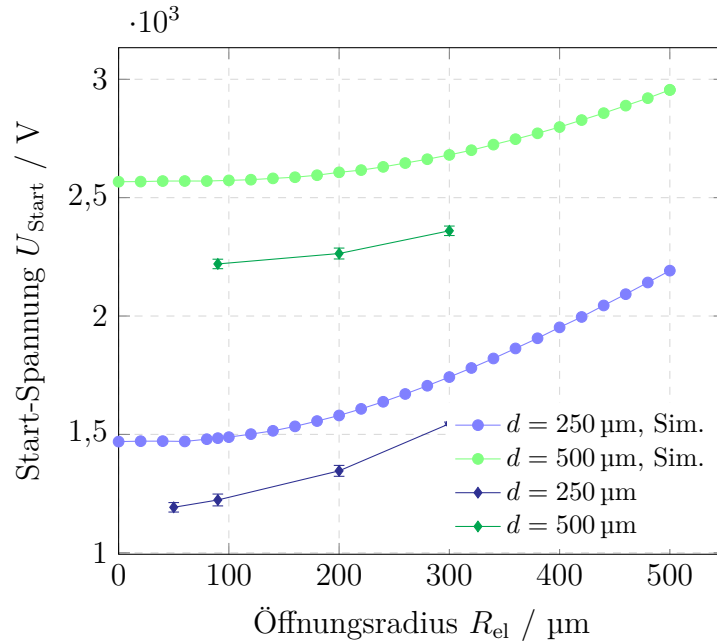
Im Folgenden werden die Messergebnisse für Emitter-Chips der Variante 1 vorgestellt. Die Emitter dieser Variante bestehen aus einer strukturierten SU-8-Schicht.

Die Mittelwerte der gemessenen Start-Spannungen für eine Kapillare der Höhe $h_c = 90 \mu\text{m}$ mit dem Außenradius $R_a = 40 \mu\text{m}$ und dem Innenradius $R_i = 20 \mu\text{m}$ sind in Abb. 6.5 in Abhängigkeit von geometrischen Parametern der ES-Anordnung (Abstand zwischen dem Emitter und der Extraktionselektrode d und Radius der Austrittsöffnung in der Extraktionselektrode R_{el}) aufgetragen. Die Diagramme der Messergebnisse sind zum Vergleich mit den zugehörigen Simulationsergebnissen ergänzt. Bei den Messungen wird die Flüssigkeit mit Hilfe eines Drucks von 19,5 mbar (entspricht bei EG einer hydrostatischen Höhe h_{hyd} von 18 cm) bis an den Kapillarrand befördert, sodass sich eine Teilsphäre bildet. Die für einen Chip gemessenen Start-Spannungen weisen Standardabweichungen von minimal 5 V bei einem Mittelwert von 2415 V ($R_{el} = 200 \mu\text{m}$, $d = 550 \mu\text{m}$) und maximal 85 V bei einem Mittelwert von 1420 V ($R_{el} = 300 \mu\text{m}$, $d = 200 \mu\text{m}$) auf. Der relative Fehler beträgt dementsprechend 0,2 % bzw. 5,9 %. Im Durchschnitt liegen die Standardabweichungen im Bereich von 20 V bis 60 V. Wie die Simulationsergebnisse erwarten lassen, nimmt die Start-Spannung bei größeren Abständen mit dem Elektrodenabstand d linear ab (Abb. 6.5a). Die Steigung dieses Verlaufs ist für alle Größen der Austrittsöffnung in der Extraktionselektrode R_{el} ab einem Elektrodenabstand von $400 \mu\text{m}$ gleich und beträgt $3,6 \text{ V}/\mu\text{m}$. Für die Start-Spannung aus der Simulation variiert diese Steigung leicht mit der Öffnungsgröße der Extraktionselektrode und bestimmt sich für Öffnungsradien von $90 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$, $300 \mu\text{m}$, $400 \mu\text{m}$ ⁶ und $500 \mu\text{m}$ ⁶ entsprechend zu $4,4 \text{ V}/\mu\text{m}$, $4,3 \text{ V}/\mu\text{m}$, $4,1 \text{ V}/\mu\text{m}$, $3,9 \text{ V}/\mu\text{m}$ und $3,6 \text{ V}/\mu\text{m}$; es zeigt sich also ein mit zunehmender Öffnungsgröße flacherer Verlauf der Start-Spannung in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Zu den kleineren Elektrodenabständen hin entwickelt sich auch bei den gemessenen Kurven eine von der Öffnungsgröße abhängige Abflachung, wobei sie bei einem Öffnungsradius von $300 \mu\text{m}$ am deutlichsten ist. Bei diesem Öffnungsradius konnte für die Elektrodenabstände kleiner als $200 \mu\text{m}$ bei den Spannungen unterhalb der jeweiligen Durchbruchspannung kein stabiler Cone-Jet-Modus erreicht werden. Die Abhängigkeit der Start-Spannung vom Öffnungsradius der Extraktionselektrode ist für zwei verschiedene Elektrodenabstände in Abb. 6.5b zu sehen. Es zeigt sich hier, übereinstimmend mit den Simulationsergebnissen, dass die zum Einsetzen des Sprays benötigte Spannung mit kleiner werdendem Öffnungsradius abnimmt, wobei dieses Verhalten bei den größeren Öffnungsradien ausgeprägter ist. Zu kleineren Öffnungsradien hin wird der Verlauf flacher. Der Öffnungsradius, ab welchem die Abflachung einsetzt, wird vom Elektrodenabstand beeinflusst. Bei dem größeren Elektrodenabstand ($500 \mu\text{m}$) setzt diese Abflachung bereits bei höheren Öffnungsradien (ca. $250 - 300 \mu\text{m}$) ein. Insgesamt wird das Verhalten der Start-Spannung in Abhängigkeit von geometrischen Parametern der ES-Anordnung gut von der Simulation vorhergesagt. Allerdings werden die Werte überschätzt. Die Abweichungen sind am größten bei den großen

⁶ nicht dargestellt im Diagramm.

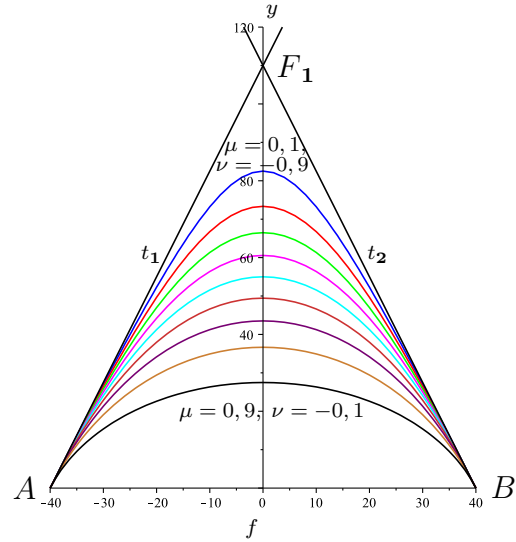
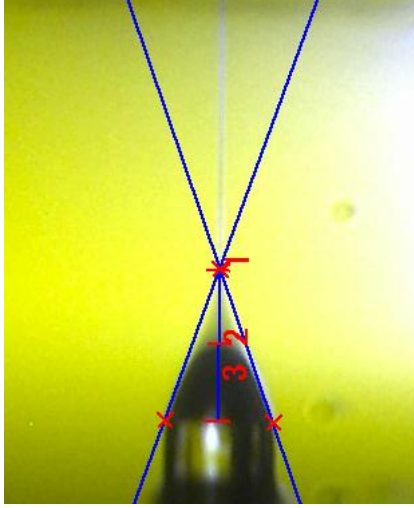


(a) Abhängigkeit vom Elektrodenabstand d für verschiedene Öffnungsgrößen der Extraktionselektrode.



(b) Abhängigkeit von der Öffnungsgröße der Extraktionselektrode R_{el} für verschiedene Elektrodenabstände.

Abb. 6.5: Einfluss der Geometrie der ES-Anordnung auf die gemessenen Start-Spannungen für einen Emitter der Variante 1: $R_a = 40 \mu\text{m}$, $R_i = 20 \mu\text{m}$ und $h_c = 90 \mu\text{m}$, verglichen mit den entsprechenden Verläufen aus der Simulation (Kapitel 4.2.3.1). Der hydrostatische Druck p_{hyd} beträgt bei diesen Messungen 19,5 mbar. Anzahl der vermessenen Chips $N = 1$.



- (a) Mikroskopaufnahme des Meniskus bei einem Emitter der Variante 1 im pulsierenden Modus; $R_a = 40 \mu\text{m}$, $R_i = 20 \mu\text{m}$. Schnittpunkt der Tangenten F_1 ist bei $110 \mu\text{m}$, die Länge des Kegels vor der Strahlbildung (dunkle Fläche) beträgt $57 \mu\text{m}$.
- (b) Kegelschnittbündel bestimmt durch Tangenten $t_{1/2} = y = \pm 2,75x + 110$ für Werte der Konstanten ν und μ zwischen $-0,9$ und $-0,1$ bzw. zwischen $0,1$ und $0,9$ (Maple). Die Werte der Konstanten entscheiden darüber, ob der Kegelschnitt eine Ellipse, Parabel oder Hyperbel darstellt.

Abb. 6.6: Geometrische Hilfestellung für die Bestimmung der Gleichung zur Beschreibung der Form des Flüssigkeitskegels.

Elektrodenabständen mit einem maximalen Wert von 450 V (15 %) bei einem Elektrodenabstand von $500 \mu\text{m}$ und einem Öffnungsradius von $90 \mu\text{m}$ und werden mit kleiner werdendem Elektrodenabstand geringer, mit einem minimalen Wert von 100 V (10 %) bei einem Elektrodenabstand von $150 \mu\text{m}$ und einem Öffnungsradius von $90 \mu\text{m}$. Die Ursache für diese Abweichung kann in der Form des Meniskus bei der Simulation liegen. Es wurde eine statische Hemisphäre als Meniskus angenommen. In der Realität bleibt die Form der Flüssigkeitsoberfläche jedoch nicht konstant, sondern wird aufgrund der Wirkung der elektrischen Scherspannung in die Länge gezogen, wird also spitzer. Dadurch wird das Feld an der Spitze des Meniskus stärker.

Es wurde zum Vergleich eine Simulation des rotationssymmetrischen 2D-Modells durchgeführt, bei dem die Form des Meniskus an die Veränderungen bei der Strahlbildung angepasst und kegelschnittförmig modelliert wird. Abb. 6.6a zeigt die Form des während einer Messung aufgenommenen Flüssigkeitskegels. Dementsprechend wird die Geometrie des Meniskus gewählt. Zusätzlich sind im Bild die relevanten Hilfslinien, wie die Tangenten am Kegel und die Kegellänge, eingetragen. Ellipse, Hyperbel und Parabel sind die drei Typen der Kegelschnitte, also Kurven, die bei einem Schnitt des Doppelkegels mit einer Ebene entstehen. Ein Kegelschnitt wird allgemein durch eine quadratische Gleichung der Form [132]:

$$a_{11}x^2 + 2a_{12}xy + a_{22}y^2 + 2a_{13}x + 2a_{23}y + a_{33} = 0 \quad (6.3)$$

beschrieben. Ein Kegelschnittbündel, das durch zwei Tangenten mit den Geradengleichungen t_1 und t_2 und einen Punkt F_1 bestimmt wird, ist durch die quadratische Gleichung [133]:

$$\nu t_1 t_2 + \mu f^2 = 0 \quad (6.4)$$

beschrieben. Dabei sind ν und μ die Konstanten, die einen Kegelschnitt eindeutig definieren, und f die Gleichung für die Polare zum Pol F_1 (verbindet die beiden Berührungspunkte A und B , vgl. Abb. 6.6b). Die beiden Tangenten und die Berührungspunkte sind allen Kegelschnitten des gegebenen Bündels gemeinsam. Die Strecke \overline{AB} ist somit der Kapillardurchmesser (in unserem Fall ist es wegen der Benetzung des Kapillarrandes der Außendurchmesser R_a). Der Koordinatenursprung wird auf der Symmetrieachse (mittig zur Kegelgrundfläche) an den Rand der Kapillare gelegt. Mit Hilfe des aufgenommenen Bildes werden die Tangentengleichungen t_1 und t_2 sowie f bestimmt. Diese lauten mit dem Schnittpunkt der Tangenten und der y-Achse y_0 allgemein wie folgt:

$$t_{1/2} = y \pm \frac{y_0}{R_a} x - y_0 = 0, \quad (6.5a)$$

$$f = y = 0. \quad (6.5b)$$

Die Gleichung 6.4 geht somit in

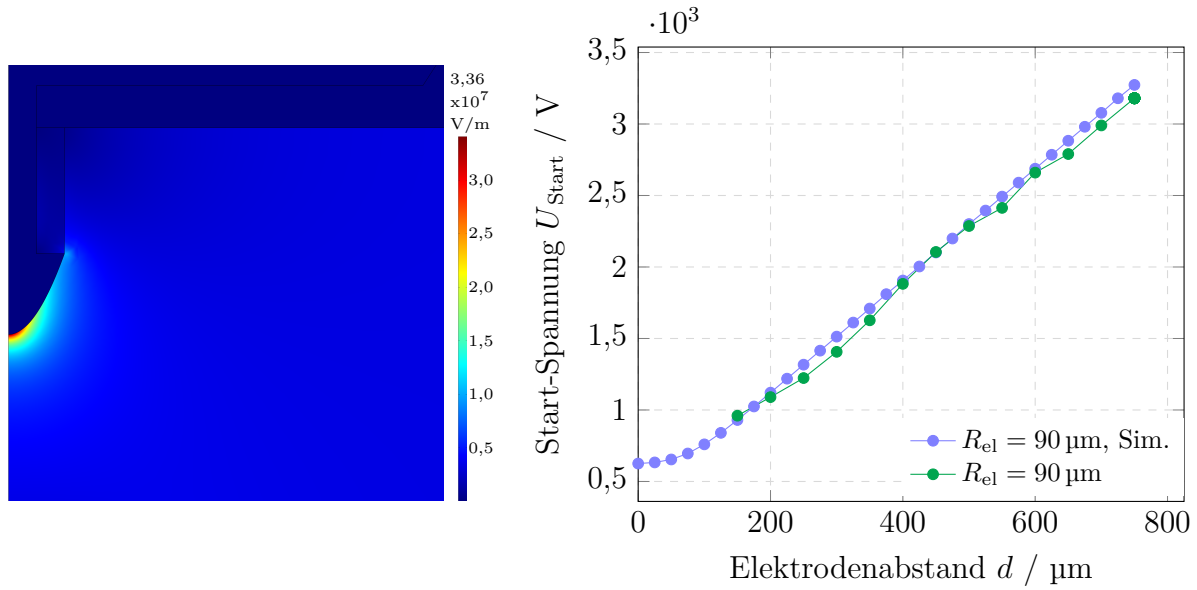
$$\nu(y^2 - \left(\frac{y_0}{R_a}\right)^2 x^2 - 2y_0 y + y_0^2) + \mu y^2 = 0 \quad (6.6)$$

über. Sie wird nach y aufgelöst, wobei die Konstanten ν und μ so gewählt werden, dass die Kegelschnittkurve die y-Achse bei einem Wert gleich der gemessenen Länge des Taylor-Kegels schneidet. Für den Schnittpunkt der y-Achse bei $57\,\mu\text{m}$ (vgl. Abb. 6.6a) ergeben sich für die Konstanten ν und μ Werte von $-0,55$ bzw. $0,45$. Dieser Kegelschnitt repräsentiert eine Hyperbel. Die so ermittelte Gleichung wird im COMSOL-Modell für die Form des Meniskus verwendet. Im Übrigen wird wie in Kapitel 4.2.2 vorgegangen. Der Krümmungsradius R_c für die Bestimmung der kritischen Feldstärke mit Gleichung 2.4 muss angepasst werden und wird mit Hilfe des bekannten Zusammenhangs

$$R_c = \frac{(1 + y'^2)^{\frac{3}{2}}}{y''} \quad (6.7)$$

berechnet.

In Abb. 6.7 sind die Ergebnisse dieser Simulation dargestellt. Das elektrische Feld zeigt im Vergleich zur Verteilung bei einer sphärischen Flüssigkeitsoberfläche aus Abb. 4.3a einen deutlicheren Spitzeneffekt. Die Verwendung einer Hyperbel als Meniskusform bewirkt eine Herabsetzung der in der Simulation für die Start-Spannung berechneten Werte. Nicht nur werden die vorhergesagten Werte durch die Optimierung der Flüssigkeitsoberfläche sehr stark an die Messwerte angenähert, sondern es wird auch die Steigung der linearen Abhängigkeit vom Elektrodenabstand korrigiert. Dieser Verlauf ist mit einer Steigung von $3,8\,\text{V}/\mu\text{m}$ flacher als die entsprechende Kurve in Abb. 6.5a.



(a) Elektrostatische Feldverteilung in der Nähe des Emitters. (b) Abhängigkeit der Start-Spannung vom Elektrodenabstand d im Vergleich zu den Ergebnissen aus der Messung. Die Messwerte werden durch die Simulation sehr gut wiedergegeben.

Abb. 6.7: Simulationsergebnisse für eine unter Berücksichtigung der Feldeinwirkung optimierte hyperbelförmige Flüssigkeitsoberfläche.

Wie in Abb. 6.6a zu sehen ist, wird die Kapillare beim Sprühvorgang am Rand komplett vom Ethylenglykol benetzt. Der Kontaktwinkel an der Grenzfläche zwischen EG und SU-8 an der Luft wurde zu $(74,5 \pm 0,9)^\circ$ [134] bestimmt⁷. Da der Kontaktwinkel kleiner als 90° ist, ist das Kriterium für eine gute Benetzung der Oberfläche erfüllt. Die Benetzung des Kapillarrandes führt beim ES-Vorgang zu einem längeren Flüssigkeitskegel mit vergrößertem Volumen, wodurch es insbesondere bei den kleinen Elektrodenabständen zum Zusammenbruch des Flüssigkeitskegels und zur Überflutung der Kapillare kommen kann. Außerdem wurde mehrmals nach dem Abschalten der Spannung eine Überflutung beim Zurückziehen der Flüssigkeit beobachtet. Wegen dieser geschilderten Nachteile, die bei den Emitter-Chips der Variante 1 auftreten, wurden weitere Untersuchungen an Emitter-Chips der Variante 2 durchgeführt. Diese Emitter sind mit einem zusätzlichen SU-8-Ring ausgestattet, der eine räumliche Beschränkung des Meniskus bewirken soll.

6.2.2 Start-Spannung: Emitter der Variante 2

6.2.2.1 Einfluss der Geometrie der Elektroden-Anordnung

Abb. 6.8 fasst die Messergebnisse der Start-Spannung in Abhängigkeit von geometrischen Parametern der Elektrospray-Anordnung für die $70 \mu\text{m}$ hohen Einzelemitter der Variante 2 mit den Geometrien: $R_a = 40 \mu\text{m}$, $R_i = 20 \mu\text{m}$, $w = 5 \mu\text{m}$; $R_a = 30 \mu\text{m}$, $R_i = 15 \mu\text{m}$, $w = 7,5 \mu\text{m}$ und $R_a = 20 \mu\text{m}$, $R_i = 10 \mu\text{m}$, $w = 5 \mu\text{m}$ zusammen. Wie anhand der Inserts

⁷ gemessen mit der *Sessile-Drop*-Methode, Methode des liegenden Tropfens.

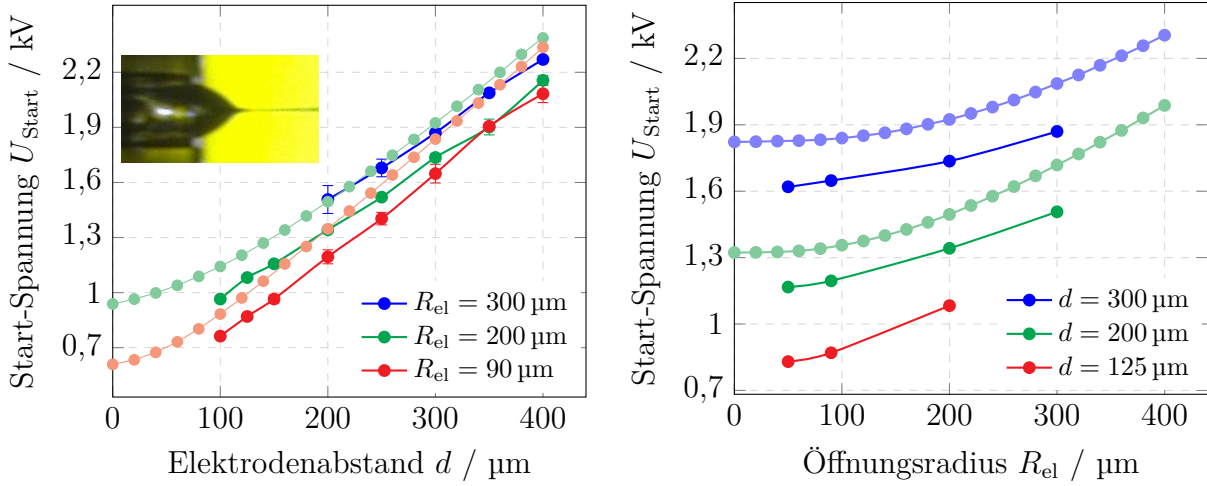
in Abb. 6.8 gut zu erkennen ist, wird durch die Ergänzung der Emittergeometrie um eine zweite SU-8-Schicht in Form eines Rings die Benetzung der Kapillare erfolgreich auf den Rand der zweiten Schicht beschränkt. Dadurch kann die Gefahr der Überflutung reduziert werden und es können Messungen bei geringeren Elektrodenabständen durchgeführt werden. Außerdem fällt bei den Emittern der Variante 2 auf, dass die Standardabweichungen der Start-Spannungen bei denselben Emitter-Chips sehr gering sind. Sie belaufen sich im Durchschnitt auf Werte zwischen 3 V und 7 V (in den Grafiken sind die Fehlerbalken an den Wertepunkten nicht zu erkennen, vgl. 6.8b und 6.8c). Die Standardabweichungen beim Vergleich zwischen den drei Düsen derselben Geometrie betragen zwischen minimal 5 V bei einem Mittelwert von 1160 V (Abb. 6.8a, $R_{\text{el}} = 200 \mu\text{m}$, $d = 150 \mu\text{m}$) und maximal 85 V bei einem Mittelwert von 950 V (Abb. 6.8b, $R_{\text{el}} = 200 \mu\text{m}$, $d = 100 \mu\text{m}$) durchschnittlich 34 V. Der Hauptgrund für die Variation der Start-Spannungen innerhalb gleicher nomineller Emittergeometrie ist auf die prozessbedingten Abweichungen der Geometrieparameter zurückzuführen. Insbesondere die Variation im Innenradius der Emitter, z. B. hervorgerufen durch einen Lackrest in den Düsen, muss ins Gewicht fallen, da der Wert dieses Geometrieparameters mit der vierten Potenz in die Berechnung des fluidischen Widerstands

$$R_{\text{fl}} = \frac{\Delta p}{\dot{m}} = \frac{8\eta l}{\rho_{\text{fl}} \pi R_{\text{i}}^4} \quad (6.8)$$

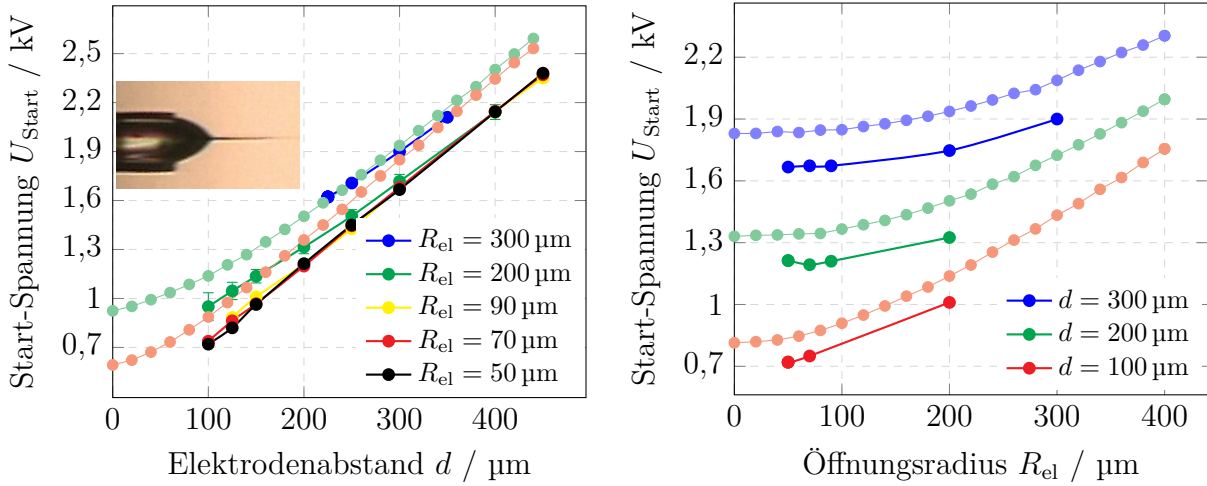
eingeht [135]. Hierbei sind η , ρ_{fl} die Viskosität bzw. die Dichte der Flüssigkeit, l die Länge des betrachteten runden Kanals, Δp die Druckdifferenz über l und \dot{m} der Massenfluss. Damit wird auch die Flussrate vom Innenradius des Emitters stark beeinflusst.

Unabhängig von der Düsengeometrie ist der Verlauf der Start-Spannung in Abhängigkeit vom Abstand zwischen dem Emitter und der Extraktionselektrode ähnlich. Die Start-Spannung nimmt, wie bei Emitter der Variante 1, mit dem Elektrodenabstand linear zu. Die Steigung dieser linearen Funktion nimmt dabei mit kleiner werdender Öffnungsgröße der Extraktionselektrode zu. Dieser Zusammenhang wird auch von der Simulation vorhergesagt (vgl. Kapitel 4.2.3.1 und Abschnitt 6.2.1). Bei dem Emitter mit einem Innenradius R_{i} von $20 \mu\text{m}$ wächst die Steigung von $3,9 \text{ V}/\mu\text{m}$ (Simulationsergebnis: $4,2 \text{ V}/\mu\text{m}$) bis $4,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ (Simulationsergebnis: $4,9 \text{ V}/\mu\text{m}$) an, bei einer Reduzierung des Öffnungsradius R_{el} von $300 \mu\text{m}$ auf $90 \mu\text{m}$. Für Innenradien von $15 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ betragen die entsprechenden Werte dieser Steigung $3,9 \text{ V}/\mu\text{m}$ und $4,6 \text{ V}/\mu\text{m}$ bzw. $3,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ und $4,5 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die angegebenen Steigungen gelten für den oberen Bereich des Elektrodenabstands, genauer ab dem Elektrodenabstand, der dem Öffnungsradius entspricht. Für das Verhältnis zwischen dem Elektrodenabstand und dem Öffnungsradius kleiner als 1 erfolgt jeweils eine Abflachung der Kurve.

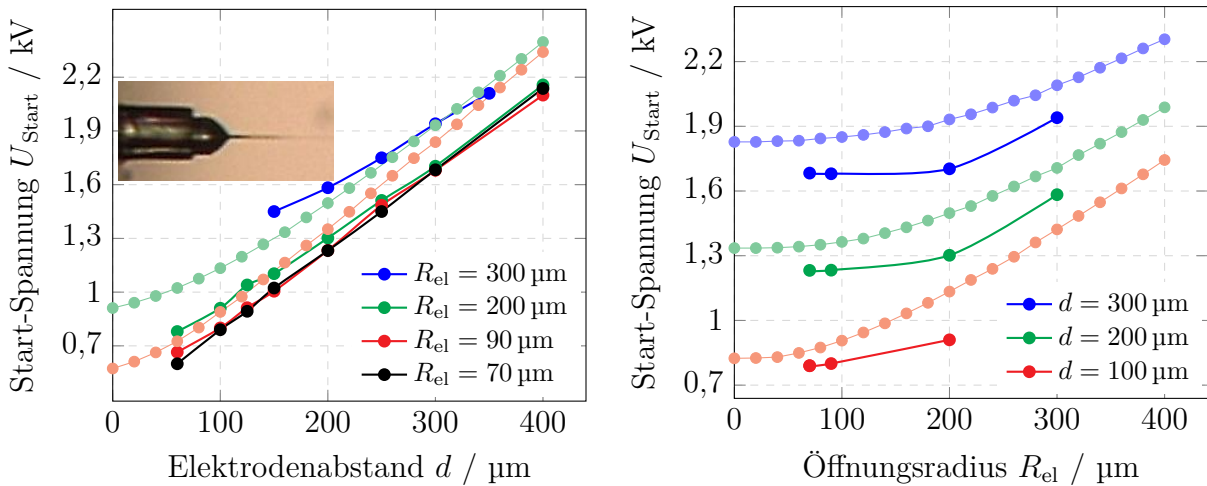
Ab einem Radius von $90 \mu\text{m}$ lässt sich kein Einfluss der Öffnungsgröße auf den Verlauf der Start-Spannung mit dem Elektrodenabstand feststellen. Wie Abb. 6.8b (links) demonstriert, fallen die Kurven für die Öffnungsradien $90 \mu\text{m}$, $70 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$ außer bei kleinen Elektrodenabständen (bis ca. $d = 150 \mu\text{m}$) zusammen. Das spiegelt sich im Verhalten der Start-Spannung in Abhängigkeit vom Öffnungsradius wieder. Mit abnehmendem Öffnungsradius sinkt die Start-Spannung. Ab einem Öffnungsradius von $90 \mu\text{m}$ stagniert die Abnahme der Start-Spannung mit weiterer Reduzierung der Öffnungsgröße. Die Abhängigkeit der Start-Spannung vom Öffnungsradius wird stärker mit kleiner werdendem



(a) Kapillargeometrie: $R_a = 40 \mu\text{m}$, $R_i = 20 \mu\text{m}$, $w = 5 \mu\text{m}$. Gemessen bei einem hydrostatischen Druck von 21 mbar. Anzahl der Chips $N = 3$.



(b) Kapillargeometrie: $R_a = 30 \mu\text{m}$, $R_i = 15 \mu\text{m}$, $w = 7.5 \mu\text{m}$. Gemessen bei einem hydrostatischen Druck von 23,2 mbar. Anzahl der Chips $N = 3$ und 2 bei R_{el} von $200 \mu\text{m}$ bzw. $70 \mu\text{m}$; $N = 1$ sonst.



(c) Kapillargeometrie: $R_a = 20 \mu\text{m}$, $R_i = 10 \mu\text{m}$, $w = 5 \mu\text{m}$. Gemessen bei einem hydrostatischen Druck von 31 mbar. Anzahl der Chips $N = 1$.

Abb. 6.8: Einfluss des Elektrodenabstands d (links) und der Öffnungsgröße der Extraktionselektrode R_{el} (rechts) auf U_{Start} für Kapillaren der Variante 2 verschiedener Geometrien mit $h_c = 70 \mu\text{m}$. Die halbtransparenten Farben repräsentieren die jeweiligen Simulationsergebnisse.

Elektrodenabstand für alle drei Emittergeometrien. Das stimmt mit den gewonnen Simulationsergebnissen gut überein. Am Beispiel des Emitters mit den Geometrieparametern $R_a = 40\text{ }\mu\text{m}$, $R_i = 20\text{ }\mu\text{m}$, $w = 5\text{ }\mu\text{m}$ wird die quantitative Beschreibung hierfür gegeben. Während die Differenz zwischen den Start-Spannungen bei einem Elektrodenabstand von $300\text{ }\mu\text{m}$ für Öffnungsradien von $300\text{ }\mu\text{m}$ und $50\text{ }\mu\text{m}$ 250 V beträgt, steigt dieselbe Differenz auf 340 V bei einem Elektrodenabstand von $200\text{ }\mu\text{m}$. Bei einem Elektrodenabstand von $125\text{ }\mu\text{m}$ ist die Differenz zwischen den Start-Spannungen für Öffnungsradien von $200\text{ }\mu\text{m}$ und $50\text{ }\mu\text{m}$ bereits 250 V .

Die erzielten Messergebnisse für den Einfluss der Geometrie der Elektrospray-Anordnung auf die Start-Spannung bei den Emittern der Variante 2 stimmen mit den Simulationsergebnissen qualitativ gut überein. In Analogie zu Emittern der Variante 1 liefert die Simulation quantitativ höhere Spannungen, die zum Einsetzen der Sprays benötigt werden. Wie bereits in Abschnitt 6.2.1 gezeigt, kann diese Unterschätzung durch die Berücksichtigung der kegelartigen Verformung des Meniskus korrigiert werden.

Für die nachfolgend geschilderten Untersuchungen werden sowohl die Emitter-Chips, getestet mit extern angebrachten Extraktionselektroden, als auch die ES-Chips mit integrierter Extraktionselektrode (dann gilt: $R_{el} = 50\text{ }\mu\text{m}$, $d = 143\text{ }\mu\text{m}$) betrachtet. Diese verhalten sich bei gleichen Geometrieparametern von Emitter und Extraktionselektrode ähnlich.

6.2.2.2 Einfluss des Vordrucks

Der Vordruck, mit dem die Flüssigkeit zum Kapillarrand befördert wird, beeinflusst die Form des Meniskus und die Menge der Flüssigkeit, die nach Initiieren des Sprays nachgeliefert werden kann (s. Abb. 6.9). Somit variiert auch die Start-Spannung mit diesem Parameter. In Abb. 6.10 sind die Start-Spannungen für zwei verschiedene Innenradien des Emitters gegen den hydrostatischen Druck aufgetragen. Es zeigt sich ein linear abnehmendes Verhalten. Von Hayati *et. al.* [136] wurde für die konventionellen Kapillaren ein mit der Flussrate abnehmender Verlauf der Start-Spannung mit einem Plateau hin zu den höheren Flussraten festgestellt; allerdings erfolgten die Messungen bei viel größeren

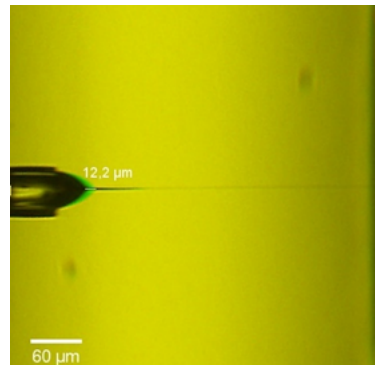
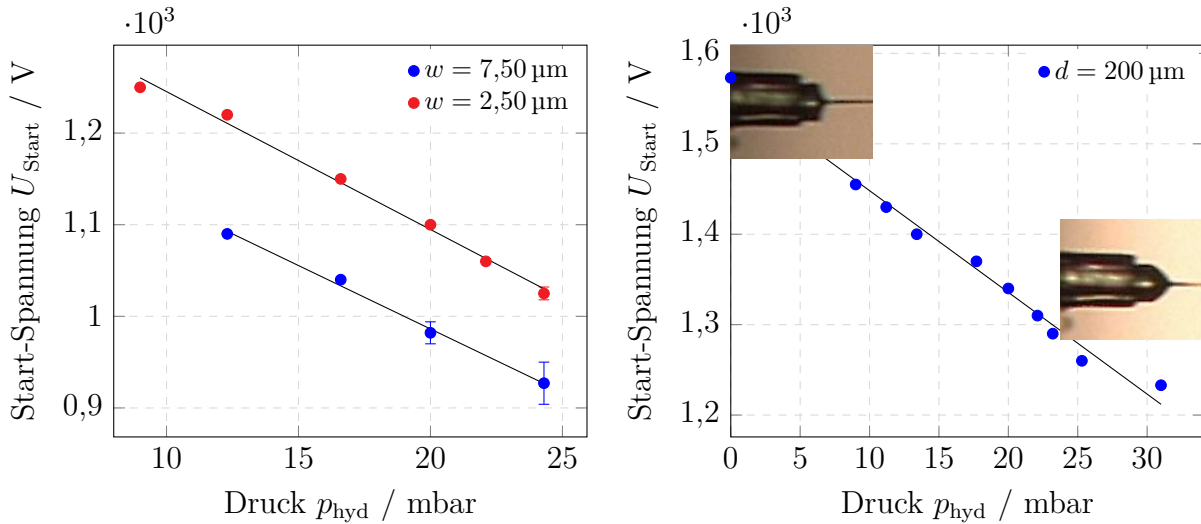


Abb. 6.9: Vergleich der Taylor-Kegel bei unterschiedlichen Drücken für einen Emitter mit $R_i = 15\text{ }\mu\text{m}$ und $w = 7,5\text{ }\mu\text{m}$. Dunkelgrau: $p_{\text{hyd}} = 23,2\text{ mbar}$, grün: $p_{\text{hyd}} = 25,4\text{ mbar}$. Aufnahmen erfolgten bei der jeweiligen Start-Spannung.



(a) Integrierter ES-Chip mit $R_a = 30 \mu\text{m}$ und $R_i = 15 \mu\text{m}$. Anzahl der Chips $N = 3$ bei Werten mit Fehlerbalken, sonst $N = 1$. (b) Emitter-Chip mit $R_a = 20 \mu\text{m}$, $R_i = 10 \mu\text{m}$, $w = 5 \mu\text{m}$; externe Extraktionselektrode mit einem Öffnungsradius von $90 \mu\text{m}$. $N = 1$.

Abb. 6.10: Abhängigkeit der Start-Spannung vom hydrostatischen Vordruck p_{hyd} für Emitter zweier unterschiedlicher Geometrien.

Flussraten (0,6 – 120 ml/h) als hier (vgl. Abschnitt 6.2.3). Bei Reduzierung des Drucks auf 0 mbar (kein Vordruck) ändert sich die Form des Flüssigkeitskegels von einer konvex zu einer konkav gekrümmten Oberfläche (vgl. Inserts mit Mikroskopaufnahmen in Abb. 6.10b). Die Bildung des Flüssigkeitsstrahls setzt das Vorhandensein der tangentialen Komponente des elektrischen Feldes an der Flüssigkeitsoberfläche voraus, damit es zur Wirkung einer Scherspannung kommen kann, die die Flüssigkeit in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt [13, 122]. D. h. die Flüssigkeit muss vom Feld teilweise durchdrungen sein. Wie weit das elektrische Feld ins Flüssigkeitsinnere eindringen kann, hängt von der Leitfähigkeit der gegebenen Flüssigkeit ab. Für gut leitende Flüssigkeiten beschränkt sich dieser Bereich auf die Spitze des Meniskus [13]. Der Flüssigkeitskegel hat in diesem Fall die Form eines perfekten Kegels oder eine konvexe Krümmung. Mit abnehmender Leitfähigkeit vergrößert sich diese Zone und wandert zum Kapillarrand hin [13]. Die Flüssigkeitsoberfläche wird konkav gekrümmt. Durch die Reduzierung des Drucks wird der Flüssigkeitskegel so klein, dass die Zone der Kraftwirkung auch bereits am Kapillarrand ansetzt, was zur konkaven Form des Flüssigkeitskegels führt. Die Höhe des Vordrucks, mit dem der Emitter der jeweiligen Geometrie betrieben werden kann, ist nach unten durch die Durchbruchspannung bei Atmosphärendruck und nach oben durch die Instabilität des Meniskus bzw. durch eine eventuell auftretende Überflutung limitiert.

Außer der Start-Spannung wird auch das Hystereseverhalten des ES-Betriebs vom Vordruck beeinflusst. Wenn nach dem Einsetzen des stabilen Cone-Jet-Modus die elektrische Spannung wieder reduziert wird, kann eine Hysteresis beobachtet werden [9]. D. h., der stabile Modus bleibt erhalten und wird erst bei niedrigeren Spannungen wieder verlassen, als es zum Einsetzen nötig war. Dies wird in Abb. 6.11 anhand einer Strom-Spannungskurve illustriert. Der Strom zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Spannung mit einer sprunghaften Erhöhung am Übergang vom pulsierenden Modus in den stabilen Cone-

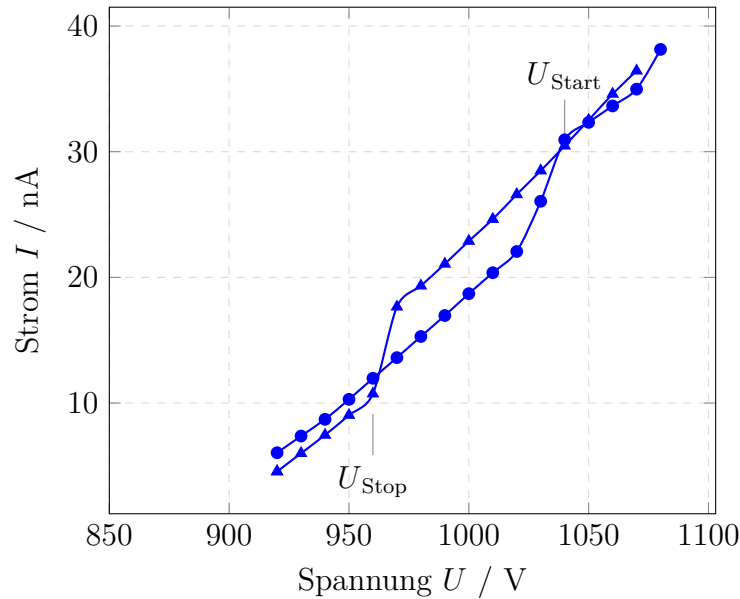
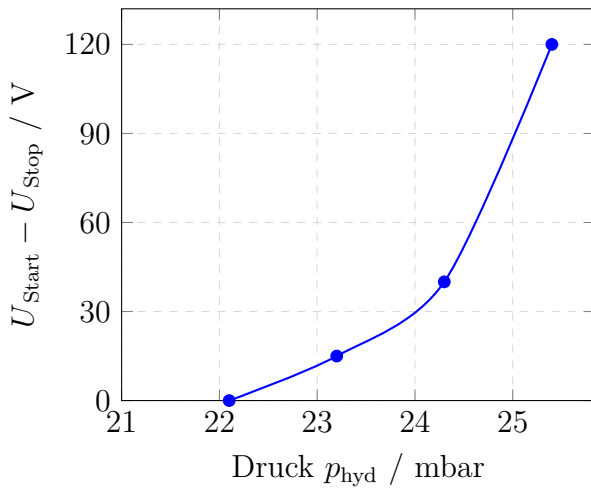


Abb. 6.11: Beispiel einer Hysteresekurve des Cone-Jet-Betriebs bei Erhöhung (Kreise) und Reduzierung der elektrischen Spannung (Dreiecke).

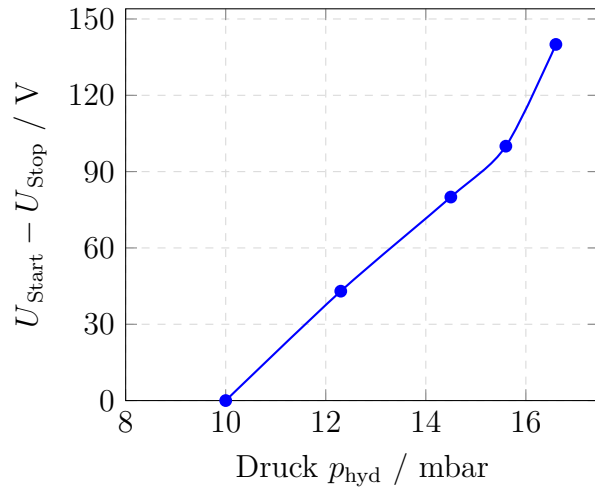
Jet-Modus (U_{Start}) bei steigender Spannung bzw. einer sprunghaften Stromminderung beim Verlassen des stabilen Bereichs (U_{Stop}), wenn die Spannung reduziert wird. Tab. 6.3 vergleicht die gemessenen Start- und Stop-Spannungen für zwei verschiedene Emittergrößen bei unterschiedlichen Drücken. Bei dem jeweils niedrigsten aufgeführten Druck erfolgt das sofortige Verlassen des stabilen Betriebsmodus. Die Erhöhung des Drucks um 1 mbar bewirkt bereits das Auftreten der Hysterese. Bei weiterer Drucksteigerung wird das Hystereseverhalten ausgeprägter. So nimmt die Differenz zwischen den Start- und Stop-Spannungen bei der Düse mit einem Innenradius von $15\text{ }\mu\text{m}$ von 15 V bis 120 V zu, wenn der hydrostatische Druck von 23,2 mbar auf 25,4 mbar erhöht wird. Dabei wird beobachtet, dass mit steigendem Druck auch der Bereich des pulsierenden Modus breiter wird, bevor bei Erhöhung der Spannung der Wechsel zum Cone-Jet-Modus erfolgt. Die grafisch dargestellte Zunahme der Hysterese in Abhängigkeit vom Druck (Abb. 6.12) veranschaulicht, wie die Spannungsdifferenz erst linear und ab einem bestimmten Druck schlagartig zunimmt. Abb. 6.13 zeigt die bei der Reduzierung der Spannung auftretende Veränderung der Form vom Taylor-Kegel und kann zur Erklärung des erzielten Ergebnisses herangezogen werden. Während bei einem Druck von 24,3 mbar die Verlängerung des Flüssigkeitskegels noch nicht gravierend ist, wird der Flüssigkeitskegels bei einem Druck von 25,4 mbar deutlich in die Länge gezogen, bevor es zum Verlassen des Cone-Jet-Modus kommt; die Länge des Taylor-Kegels vergrößert sich um $10,5\text{ }\mu\text{m}$. Mit größer werdendem Druck nimmt demnach die Verlängerung des Flüssigkeitskegels zu, was mit dem größeren Flüssigkeitsvolumen, das zur Verfügung steht, zusammenhängt. Dies führt zu einem verkürzten Abstand zwischen dem Meniskus und der Extraktionselektrode, was in einer niedrigeren Spannung resultiert, die zum Erhalten der zur Überwindung der Oberflächenspannung erforderlichen Feldstärke benötigt wird. Dies erklärt den Effekt allerdings nicht vollständig, da das Ausmaß der Differenzzunahme größer ist, als es die beobachtete Abstandsminderung verursachen würde.

Tab. 6.3: Vergleich zwischen den gemessenen Start- und Stop-Spannungen bei unterschiedlichen Drücken. Es sind jeweils Mittelwerte und Standardabweichungen wiederholter Messungen an einer Düse aufgelistet.

$R_a = 30 \mu\text{m}, R_i = 15 \mu\text{m}, w = 7,5 \mu\text{m}$ $d = 300 \mu\text{m}, R_{el} = 200 \mu\text{m}$			$R_a = 50 \mu\text{m}, R_i = 25 \mu\text{m}, w = 7,5 \mu\text{m}$ $d = 150 \mu\text{m}, R_{el} = 50 \mu\text{m}$		
p_{hyd} (mbar)	U_{Start} (V)	U_{Stop} (V)	p_{hyd} (mbar)	U_{Start} (V)	U_{Stop} (V)
22,1	1740 ± 7	–	10	1020 ± 6	–
23,2	1670	1655 ± 7	12,3	990 ± 10	950 ± 6
24,3	1530	1490 ± 8	14,5	960 ± 6	880 ± 11
25,4	1520	1400 ± 6	15,6	920	820
			16,6	900	760

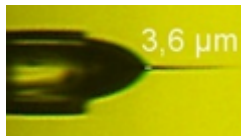


(a) $R_a = 30 \mu\text{m}, R_i = 15 \mu\text{m}, w = 7,5 \mu\text{m}$.

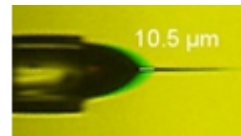


(b) $R_a = 50 \mu\text{m}, R_i = 25 \mu\text{m}, w = 7,5 \mu\text{m}$.

Abb. 6.12: Einfluss des Vordrucks auf die Differenz zwischen der Start- und Stop-Spannung. Die Differenzen beziehen sich auf die in Tab. 6.3 aufgeführten Mittelwerte der beiden Spannungen.



(a) $p_{\text{hyd}} = 24,3 \text{ mbar}$.



(b) $p_{\text{hyd}} = 25,4 \text{ mbar}$.

Abb. 6.13: Veränderung der Form des Taylor-Kegels bei Reduzierung der elektrischen Spannung nach dem Einsetzen des Elektrosprays. Dunkelgrau: Aufnahme bei der jeweiligen Start-Spannung, grün: Aufnahme kurz vor dem Verlassen des stabilen Cone-Jet-Bereichs.

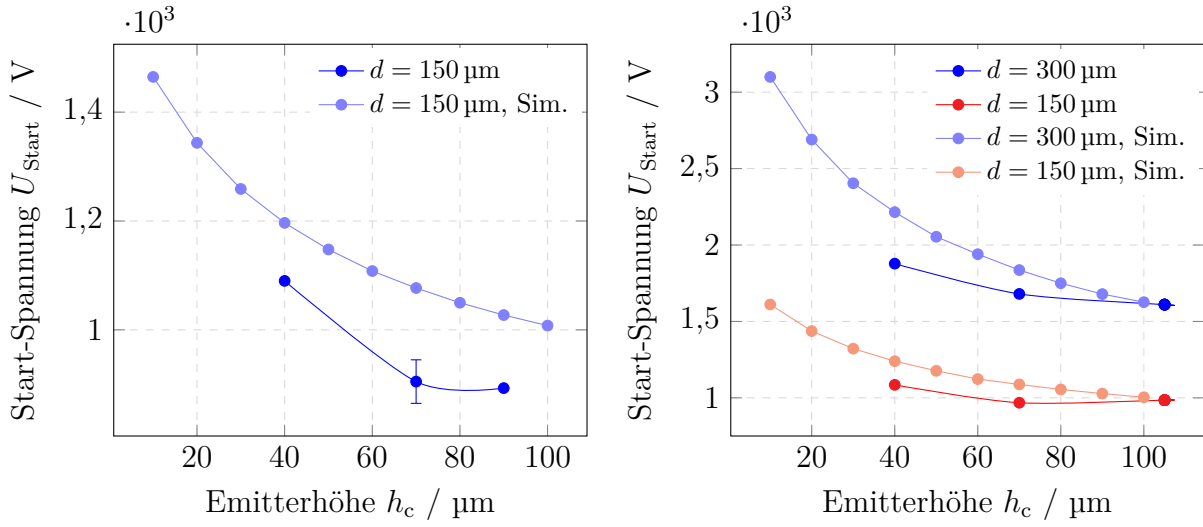
6.2.2.3 Einfluss der Emittergeometrie

Der Einfluss der geometrischen Parameter des Emitters, wie Höhe h_c , Innenradius R_i und Wandstärke w auf die Start-Spannung wird im Folgenden vorgestellt. Die entsprechenden grafischen Darstellungen können Abb. 6.14 bis Abb. 6.16 entnommen werden. Dabei wurden für die Untersuchungen der Höhe h_c Emitter-Chips mit einer externen Elektrode verwendet. Sonst erfolgten die Messungen an den integrierten ES-Chips.

Der Vergleich von Messergebnissen der Start-Spannungen für drei Emitterhöhen von $40\text{ }\mu\text{m}$, $70\text{ }\mu\text{m}$ und $90\text{ }\mu\text{m}$ bei gleichem Vordruck und identischen sonstigen Bedingungen zeigt, dass U_{Start} sich mit der Wahl eines höheren Emitters herabsetzen lässt (Abb. 6.14). Dieser Effekt nimmt zu den höheren Emittern hin ab. Für mehrere Messungen bei verschiedenen Chipgeometrien wurden für die Emitterhöhen von $70\text{ }\mu\text{m}$ und $90\text{ }\mu\text{m}$ vergleichbare Werte für die Start-Spannung gemessen. Die gleiche Tendenz wird auch durch die Simulation vorhergesagt. Die Werte werden allerdings wie in den vorangehenden Vergleichen zwischen den Ergebnissen aus Messungen und Simulationen (Abschnitte 6.2.1 und 6.2.2.1) im zweiten Fall unterschätzt.

Die Wandstärke des oberen Rings kontrolliert die Benetzung des Kapillarrands und somit auch die Oberfläche des Flüssigkeitskegels. Die Start-Spannung zeigt eine abnehmende Tendenz mit der Vergrößerung dieses Parameters für alle drei getesteten Emitterinnenradien (Abb. 6.15). Beim gleichen Vordruck ist die Kegeloberfläche bei einer größeren Benetzungsfläche weniger stark gekrümmt, was in einem geringeren Krümmungsdruck resultiert. Demzufolge wird eine geringere elektrische Feldstärke bzw. Spannung benötigt, um einen elektrostatischen Druck zu erzeugen, der dem Krümmungsdruck entgegenwirkt.

Für die Messungen beim gleichen Vordruck steigt die Start-Spannung mit kleiner werdendem Innenradius des Emitters an (Abb. 6.16). Diese Tendenz stimmt mit dem in den Simulationen vorhergesagten Verlauf der Start-Spannung nicht überein. Nach den Simulationsergebnissen sollte die Start-Spannung mit dem Kapillarinnenradius weitgehend konstant bleiben, mit leichtem Abfall zu kleineren Radien hin für R_i kleiner als $20\text{ }\mu\text{m}$. Wie die Messergebnisse in Abschnitt 6.2.2.2 zeigen, besteht zwischen dem Vordruck bzw. der Flussrate und der Start-Spannung ein linear fallender Zusammenhang. Im nächsten Abschnitt 6.2.3 wird gezeigt, dass die Flussrate, die sich beim ES-Prozess einstellt, dem Gesetz von Hagen-Poiseuille (Gleichung 6.9) gehorcht. Nach diesem Gesetz steigt die Flussrate mit dem Innenradius der Kapillare in vierter Potenz. Demzufolge muss sich für die Abhängigkeit der Start-Spannung vom Innenradius des Emitters eine mit vierter Potenz fallende Funktion ergeben. Für einen Vordruck von 12 mbar lassen sich die Messdaten ab einem Innenradius von $20\text{ }\mu\text{m}$ durch eine Fitkurve der Potenzfunktion vierten Grades mit einem negativen Vorfaktor gut anpassen. Das Abdriften der Datenpunkte von dieser Kurve für kleinere Innenradien könnte an der Abweichung von der nominellen Kapillargeometrie liegen. Die Anfälligkeit der Kapillaren zur fehlerhaften Geometrie infolge von Verstopfungen oder Lackresten im Kapillareninneren steigt mit kleiner werdendem Innenradius. Für den Fall, wenn der Flüssigkeitspegel auf dem gleichen Höhenniveau wie der Emitter liegt, ergibt sich ein nach einer Potenzfunktion fallender Verlauf der Start-Spannung ab einem Innenradius von $30\text{ }\mu\text{m}$. Für die kleineren Innenradien bleiben die Werte für U_{Start} annähernd konstant.



(a) Geometrie: $R_i = 20 \mu\text{m}$, $w = 10 \mu\text{m}$, $R_{\text{el}} = 50 \mu\text{m}$. Hydrostatischer Druck: $p_{\text{hyd}} = 16 \text{ mbar}$. $N = 2$ für $h_c = 70 \mu\text{m}$, sonst 1.
 (b) Geometrie: $R_i = 15 \mu\text{m}$, $w = 7.5 \mu\text{m}$, $R_{\text{el}} = 50 \mu\text{m}$. Hydrostatischer Druck: $p_{\text{hyd}} = 23.2 \text{ mbar}$. $N = 2$ für $h_c = 70 \mu\text{m}$, sonst 1.

Abb. 6.14: Einfluss der Emitterhöhe auf die Start-Spannung für zwei verschiedene Innenradien R_i .

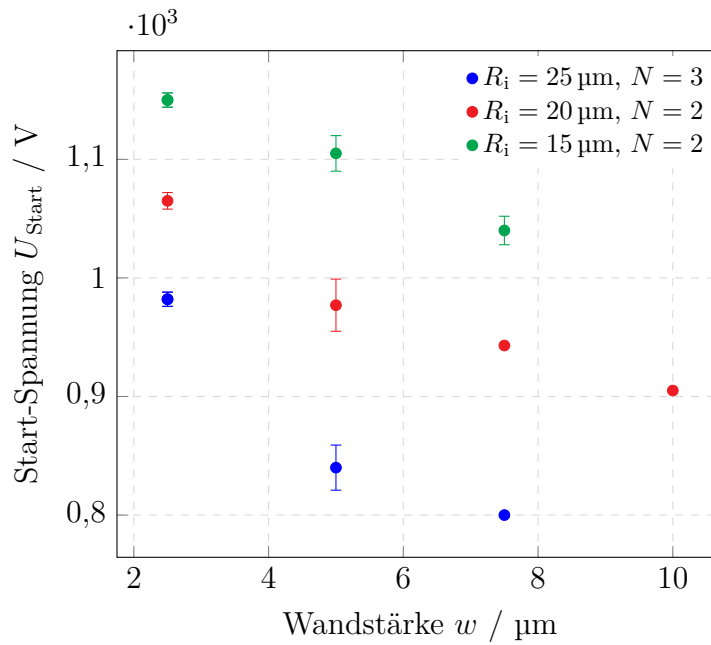


Abb. 6.15: Einfluss der Wandstärke des oberen Rings auf die Start-Spannung für drei verschiedene Innenradien R_i bei einem Vordruck von 17 mbar.

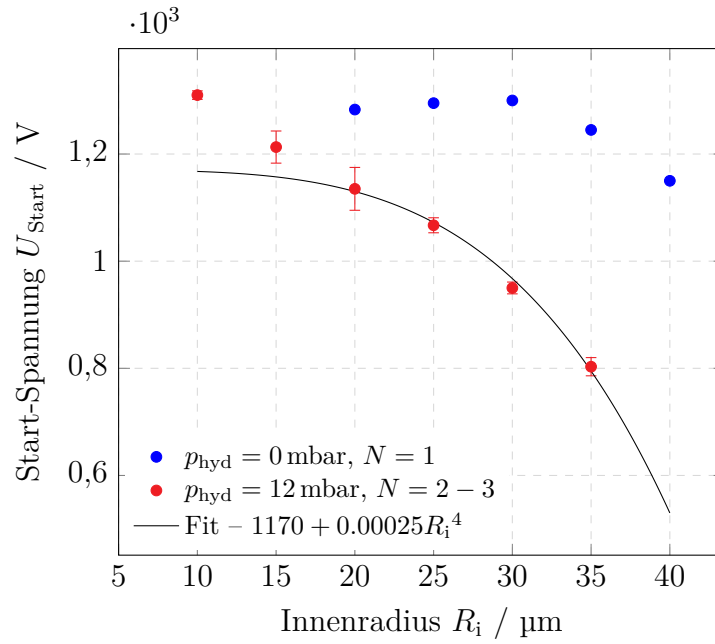
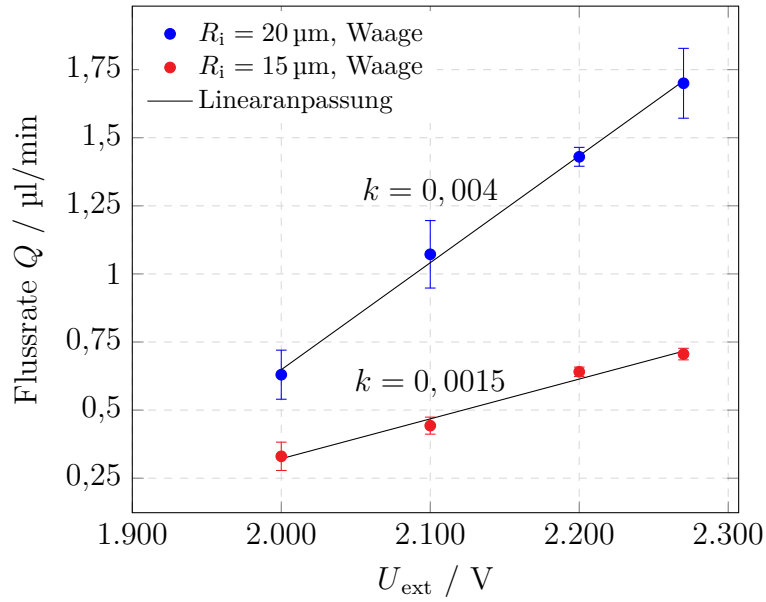


Abb. 6.16: Einfluss des Emitterinnenradius R_i auf die Start-Spannung für zwei verschiedene Drücke. Die Wandstärke w beträgt für alle Fälle $5 \mu\text{m}$. Die Fitkurve folgt einem Gesetz der vierten Potenz, gemäß dem Gesetz von Hagen-Poiseuille.

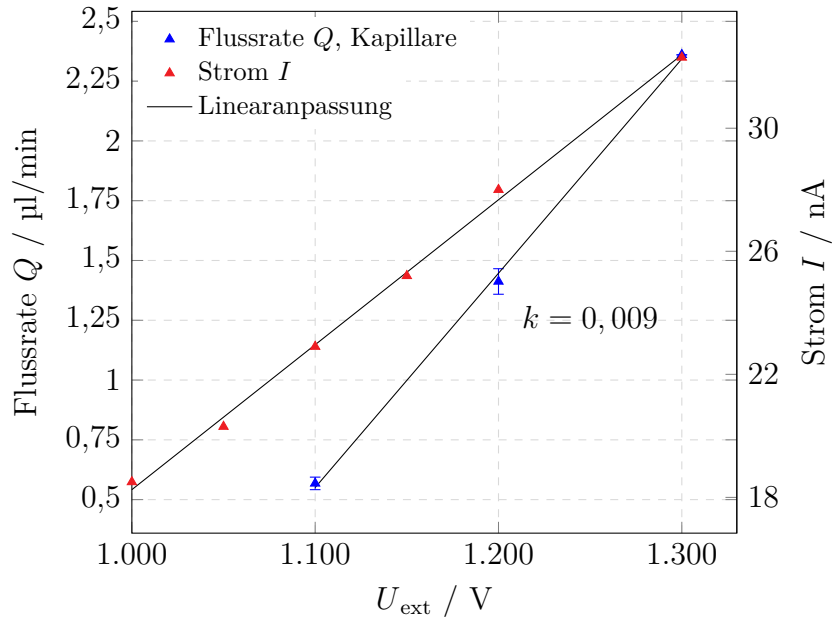
6.2.3 Flussrate

In Abb. 6.17 ist die Abhängigkeit der Flussrate von der angelegten Extraktionsspannung U_{ext} dargestellt. Die vermessenen Emitter haben die gleiche Wandstärke und Höhe von $10 \mu\text{m}$ bzw. $70 \mu\text{m}$, aber unterschiedliche Innenradien von $20 \mu\text{m}$ und $15 \mu\text{m}$. Der Versorgungsdruck betrug bei den Messungen: 18 mbar für die Düse mit dem größeren und $23,2 \text{ mbar}$ für die mit dem kleineren Innendurchmesser. Ansonsten erfolgten die Messungen aus Abb. 6.17a bei gleichen Bedingungen, nämlich unter Benutzung der Wäge-Methode und einer externen Extraktionselektrode mit einem Öffnungsradius R_{el} von $200 \mu\text{m}$ bei einem Elektrodenabstand d von $400 \mu\text{m}$. Abb. 6.17b repräsentiert die Ergebnisse für einen integrierten ES-Chip mit einem Emitter gleicher Geometrie, gemessen mit der Kapillar-Methode. Für jede aufgeführte Spannung gilt der stabile Cone-Jet-Betrieb. Aufgetragen sind jeweils die Mittelwerte und Standardabweichungen für mindestens drei wiederholte Messungen an einer Düse.

Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Flussrate von der Extraktionsspannung. Der Innendurchmesser des Emitters hat dabei einen großen Einfluss nicht nur auf die Höhe der Flussrate, sondern auch auf die Steigung der linearen Kurve (Abb. 6.17a). Eine Spannungserhöhung um 270 V resultiert bei dem Emitter mit einem Innenradius von $20 \mu\text{m}$ in einer Steigerung der Flussrate um ca. $1 \mu\text{l}/\text{min}$, was einer Steigung dQ/dV von $4 \mu\text{l}/\text{min kV}$ entspricht. Bei dem Emitter mit einem Innenradius von $15 \mu\text{m}$ beträgt diese Empfindlichkeit der Flussrate auf die Spannungsänderung $1,5 \mu\text{l}/\text{min kV}$. Die lineare Abhängigkeit der Flussrate von der angelegten Spannung stimmt mit den von Smith *et. al.* [137, 138] und Ryan *et. al.* [139, 140] gefunden Ergebnissen ausführlicher Untersuchungen für konventionelle Kapillaren aus Edelstahl im Cone-Jet-Betrieb überein. Die beiden Autoren berichten jedoch trotz größerer Innendurchmesser ($125 \mu\text{m}$ und größer) von deut-



(a) Emitter-Chips mit zwei unterschiedlichen Innenradien in Verbindung mit einer extern angebrachten Elektrode mit $R_{\text{el}} = 200 \mu\text{m}$ bei einem Elektrodenabstand von $200 \mu\text{m}$. Messmethode: Waage.



(b) Integrierter ES-Chip mit $R_i = 20 \mu\text{m}$. Zusätzlich ist die zugehörige Strom-Kurve eingetragen. Messmethode: Volumenänderung in einer Kapillare.

Abb. 6.17: Einfluss der Extraktionsspannung U_{ext} auf die Flussrate.

lich geringeren Steigungen von $1,14 \text{ nl/s kV}$ [140] und $2,6 \text{ nl/s kV}$ [138] für die gleiche Flüssigkeit (EG) bis maximal $16,4 \text{ nl/s kV}$ [140] für Propylencarbonat (hier: 67 nl/s kV und 25 nl/s kV). Die mögliche Ursache für die Abweichungen zwischen den Literaturwerten und den hier ermittelten Werten für die Empfindlichkeit der Flussrate auf die Spannung ist der unterschiedliche fluidische Gesamtwiderstand des benutzten Systems, bestehend aus dem Emitter und den Versorgungsleitungen. Wie an den hier aufgeführten Beispielen für zwei unterschiedliche Emitterinnenradien zu erkennen ist und auch von Smith *et.*

al. [138] und Ryan *et. al.* [139] gezeigt wurde, hat der fluidische Widerstand einen erheblichen Effekt auf dQ/dV , und zwar sinkt dieser Ausdruck mit steigendem fluidischem Widerstand. Für die Literaturwerte wurden längere Emitter von 20–30 mm benutzt und eine in die Versorgungsleitung eingebaute Messstrecke zur Bestimmung der Flussrate mit einem Innenradius von 125 μm (hier: 800 μm), was einen höheren fluidischen Widerstand des Gesamtsystems impliziert als der des in dieser Arbeit benutzten Systems. Außerdem wurde hier undotiertes Ethylenglykol mit einer Leitfähigkeit von $4 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$ verwendet, welches deutlich unter den Werten der in [137–140] verwendeten Flüssigkeiten liegt. Zwar wurde von Smith *et. al.* in [138] keine Abhängigkeit von der Leitfähigkeit für das mit NaI dotierte Ethylenglykol festgestellt, die Leitfähigkeiten des getesteten Bereichs waren jedoch mit 0,0029–0,2319 S/m mindestens zwei Größenordnungen höher als vom undotieren Ethylenglykol.

Für den Emitter mit integrierter Extraktionselektrode ergibt sich bei der gleichen Emittergeometrie ein ca. doppelt so hohes dQ/dV -Verhältnis von 9 $\mu\text{l/min kV}$ (Abb. 6.17b). Die Ursache für diese Abweichung liegt in der Geometrie und der Position der Extraktionselektrode. Laut Simulationsergebnissen wird bei der Extraktionselektrode mit $R_{\text{el}} = 50 \mu\text{m}$ und $d = 150 \mu\text{m}$ eine doppelte Empfindlichkeit der elektrischen Feldstärke von der angelegten Spannung als für $R_{\text{el}} = 200 \mu\text{m}$ und $d = 400 \mu\text{m}$ erreicht ($1,5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ pro 100 V im Vergleich zu $3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ pro 100 V). So folgen für die Empfindlichkeit der Flussrate mit der elektrischen Feldstärke vergleichbare Werte für die beiden Fälle. Die beiden Messmethoden – Bestimmung der Massen- und Volumenänderung – liefern also ähnliche Ergebnisse für die Flussrate. Beide Methoden sind allerdings fehlerbehaftet. Beim Sammeln der Flüssigkeit an der Kollektorelektrode wird aufgrund der Verdampfungsverluste nicht die ganze Masse erfasst. Insbesondere die ganz kleinen Satellitentröpfchen sind wegen ihres größeren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen davon betroffen. Außerdem werden die kleinen Tröpfchen stärker im feldfreien Raum abgebremst und können die Kollektorelektrode nicht erreichen bzw. werden zur Extraktionselektrode wieder umgelenkt. Bei der Methode der Volumenänderung innerhalb einer Kapillare wird zwar das gesamte Volumen, das die Düse verlässt, erfasst, die Ablesung des Flüssigkeitsstands gestaltet sich jedoch als schwierig.

Durch die Erhöhung der Extraktionsspannung erfährt der Flüssigkeitskegel bei sonst gleichbleibenden Bedingungen eine Formveränderung. Für die oben beschriebenen Messungen ist diese in Abb. 6.18 zu sehen. Man kann erkennen, dass der Flüssigkeitskegel mit steigender Spannung kürzer wird, der Halbwinkel θ_0 nimmt dementsprechend zu (vgl. Tab. 6.4⁸). Dieses Verhalten stimmt mit den in der Literatur berichteten experimentell erzielten [136] und simulierten Ergebnissen [141,142] überein. Die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche wechselt dabei von konvex zu nahezu verschwindend. Außerdem wird der emittierte zusammenhängende Strahl länger und breiter (Abb. 6.18c), was ebenso auf die größere Flussrate hinweist. Mit abnehmendem Innenradius des Emitters wird der Strahl entsprechend kürzer und dünner.

Für die gleichen Emitter sind in Abb. 6.19 die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Flussrate in Abhängigkeit vom Vordruck dargestellt. Dabei repräsentieren die Mittelwerte und Standardabweichung bei dem Emitter mit einem Innenradius von 20 μm die

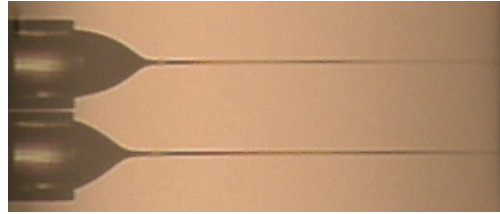
⁸ Gemessen anhand von Mikroskopaufnahmen mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms *ImageJ*.



(a) Überlagerte Mikroskopaufnahmen eines bei verschiedenen Spannungen im Cone-Jet-Modus betriebenen Emitters mit $R_i = 20 \mu\text{m}$. Die Spannung wird von 2000 V (gelb) über 2200 V (grün) bis 2270 V (dunkelgrau) erhöht.



(b) Überlagerte Mikroskopaufnahmen eines bei verschiedenen Spannungen im Cone-Jet-Modus betriebenen Emitters mit $R_i = 15 \mu\text{m}$. Die Spannung wird von 2000 V (magenta) über 2100 V (blau) bis 2270 V (dunkelgrau) erhöht.



(c) Vergleich der Flüssigkeitsstrahlen bei Erhöhung der Spannung von 2000 V (oben) auf 2270 V (unten), $R_i = 20 \mu\text{m}$.

Abb. 6.18: Formänderung des Taylor-Kegels mit der Extraktionsspannung U_{ext} .

Tab. 6.4: Gemessene geometrische Größen des Taylor-Kegels: Länge L_K und Halbwinkel θ_0 , in Abhängigkeit von der Extraktionsspannung U_{ext} .

U_{ext} (V)	$R_a = 40 \mu\text{m}$, $R_i = 20 \mu\text{m}$, $w = 10 \mu\text{m}$		$R_a = 30 \mu\text{m}$, $R_i = 15 \mu\text{m}$, $w = 10 \mu\text{m}$	
	L_K (μm)	α ($^\circ$)	L_K (μm)	α ($^\circ$)
2000	55	25	36	32
2100	49	27	33	35
2200	44	30	27	37
2270	41	33,5	26	38

Messungen an drei Düsen mit derselben Geometrie. Bei dem Emitter mit einem Innenradius von $15 \mu\text{m}$ handelt es sich um wiederholte Messungen an einer Düse. Der gewählte Vordruck zeigt ebenso einen linearen Einfluss auf die Flussrate. Die Höhe der Flussrate sowie ihre Empfindlichkeit auf die Druckänderung sind wie bei der Spannungsänderung stark vom Innenradius bzw. vom fluidischen Widerstand des betrachteten Emitters abhängig. Der Emitter mit einem Innenradius von $20 \mu\text{m}$ weist eine Steigung dQ/dp_{hyd} von $0,28 \mu\text{l}/(\text{min mbar})$ auf, der mit einem Innenradius von $15 \mu\text{m}$ eine Steigung von $0,08 \mu\text{l}/(\text{min mbar})$. Das lineare Verhalten der Flussrate mit einer starken Abhängigkeit vom Innenradius sowohl bei einer Druckänderung als auch bei einer Spannungsänderung spricht für eine Hagen-Poiseuille-Strömung mit

$$Q = \frac{\pi R_i^4}{8\eta l} \Delta p \quad (6.9)$$

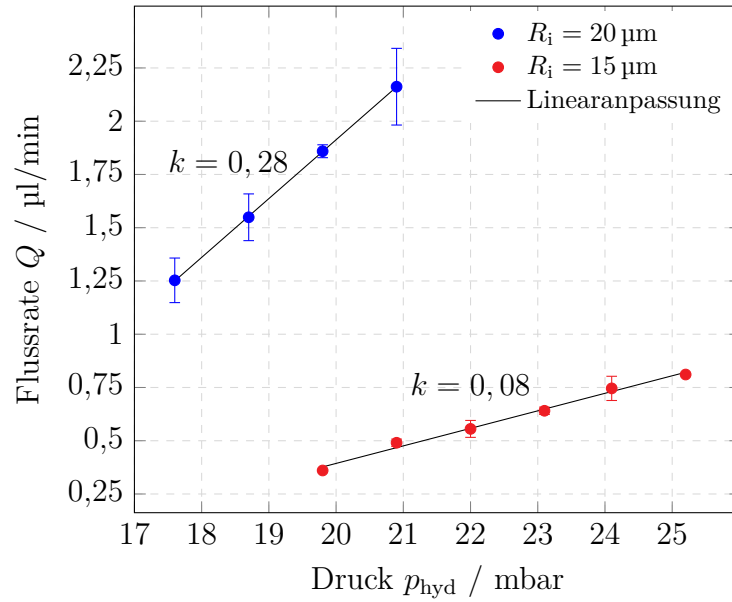


Abb. 6.19: Einfluss des Vordrucks auf die Flussrate für Emitter mit zwei verschiedenen Innenradien bei einer Extraktionsspannung U_{ext} von 2200 V.

für beide Fälle. Die Einwirkung der elektrischen Spannung resultiert in einem elektrostatischen Druck p_E (vgl. Gleichung 2.2 aus Kapitel 2), der zusätzlich zur Druckdifferenz infolge des Höhenunterschieds zwischen dem Flüssigkeitspegel im Reservoir und der Düse addiert wird.

6.3 Ergebnisse: Emitter-Array

Das Verhalten mehrerer zu einem Array angeordneter Emitter wird im Folgenden dargestellt. Für die Tests der Chips mit Emitter-Arrays wurden sowohl bei den integrierten als auch bei den externen Extraktionselektroden individuelle Öffnungen mit einem Radius R_{el} von $50 \mu\text{m}$ für die einzelnen Emitter verwendet.

In Abb. 6.20 sind Messergebnisse für die Start-Spannung von einem 2×2 -Array aus Emittern der Variante 1 mit einem Abstand zwischen den Emittern d_e von $400 \mu\text{m}$ dargestellt. Die Start-Spannungen in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand sind für diesen Emitterabstand den Ergebnissen für die entsprechende Einzelkapillare ähnlich, wie durch die Simulationen vorhergesagt wird. Alle vier Kapillaren emittieren identische Flüssigkeitsstrahlen, die einander wenig beeinflussen und nahezu parallel zueinander gerichtet sind (Abb. 6.21a). Für einen geringeren Emitterabstand von $150 \mu\text{m}$ wird eine Wechselwirkung zwischen den Emittern durch die Ablenkung der Strahlen aus ihrer mittigen Position nachweisbar (Abb. 6.21b). Der Ablenkwinkel beträgt $(4,97 \pm 0,57)^\circ$. Im Fall von einem in einer Reihe angeordneten 3×1 -Array ist die Ablenkung nur bei den zwei Randemittern zu beobachten. Ausgehend von der mittleren Kapillare wird ein zentrierter Flüssigkeitsstrahl, wie bei einem Einzelmittler, emittiert (Abb. 6.21d). Das Maximum der Flüssigkeitsoberfläche fällt mit der Mitte der Kapillare zusammen, während bei den Randemittern dieses Maximum wegen einer unsymmetrischen Nachbaranzahl zum äußeren Rand verschoben ist

(Abb. 6.21c). Das korreliert mit der Verschiebung der maximalen Feldstärke in den Simulationsergebnissen aus Kapitel 4.2.3.2. Die Überlagerung der elektrischen Felder einzelner Emittoren resultiert in einer unsymmetrischen Feldverteilung bei den Randemittoren. Der Ablenkswinkel der äußeren Strahlen ist für einen Emittorabstand von $200\text{ }\mu\text{m}$ $(3,64 \pm 0,80)^\circ$ geringer als für einen Emittorabstand von $150\text{ }\mu\text{m}$. Bei dem mittleren Emittor wird, bedingt durch den symmetrischen Aufbau, die Symmetrie des elektrischen Feldes und somit der Strahlbildung gewährleistet; es kommt aber wegen höherer Nachbaranzahl zu einer größeren Abschwächung der elektrischen Feldstärke. Bei einer geringeren Spannung als der Einsatzspannung des Elektrosprays, ist das am im Vergleich zu den äußeren Emittoren weniger in die Länge gezogenen mittleren Meniskus erkennbar (Abb. 6.21c). Nach Einsetzen des stabilen Cone-Jet-Modus bei den äußeren Emittoren befindet sich der mittlere noch im pulsierenden Cone-Jet-Modus (Abb. 6.21d), was auf ein schwächeres Feld hindeutet. Die Spannung, die zum Versetzen des mittleren Emittors in den stabilen Cone-Jet-Modus nötig ist, ist bei einem Emittorabstand von $200\text{ }\mu\text{m}$ und für die Elektrodenabstände von $350\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$ ca. 100 V höher als die Start-Spannung bei den äußeren Kapillaren.

In Tab 6.5 sind die Mittelwerte der Start-Spannungen inklusive deren Standardabweichungen für verschiedene Abstände zwischen den Emittoren für die ES-Chips (Variante 2) mit integrierter Extraktionselektrode aufgelistet. Dabei wird zwischen den Rand- und Mittelemittern unterschieden. Im Vergleich dazu sind die Werte für die Einzelemittoren, ermittelt für die gleichen Geometrien und beim gleichen Druck von $24,3\text{ mbar}$, aufgeführt. Aus der Tabelle folgt, dass die Standardabweichungen der Start-Spannungen für die Emittorabstände von $400\text{ }\mu\text{m}$ und $250\text{ }\mu\text{m}$ bzw. für den Einzelemittor sich überschneiden, d. h. sie sind nicht signifikant unterschiedlich. Dagegen unterscheidet sich die Start-Spannung für einen

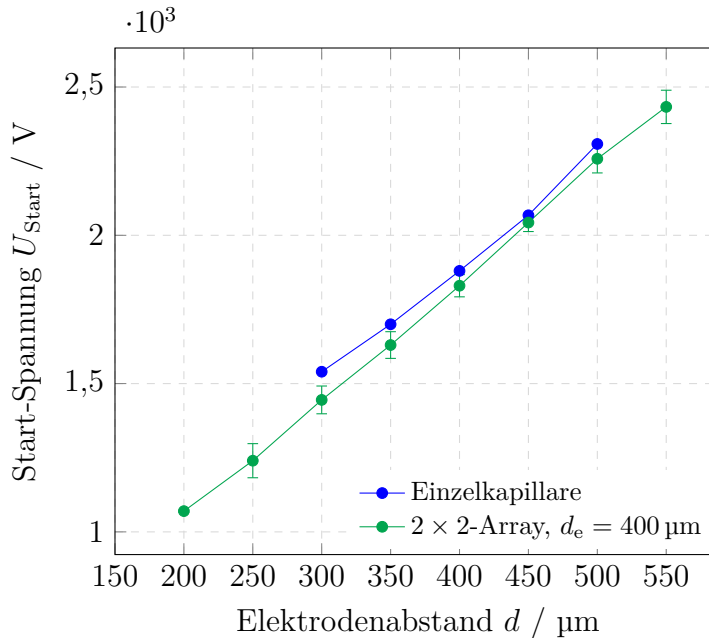
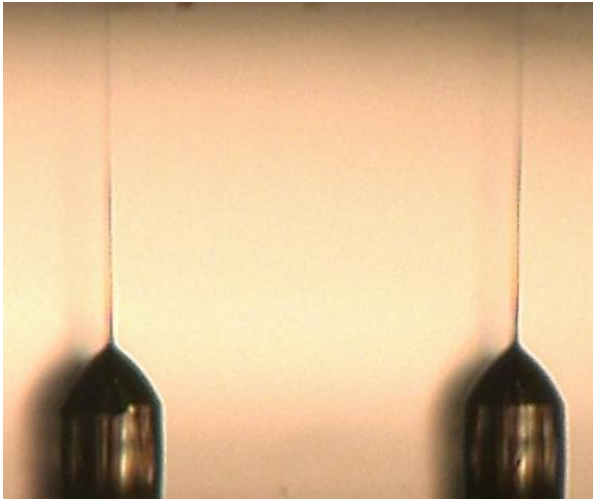
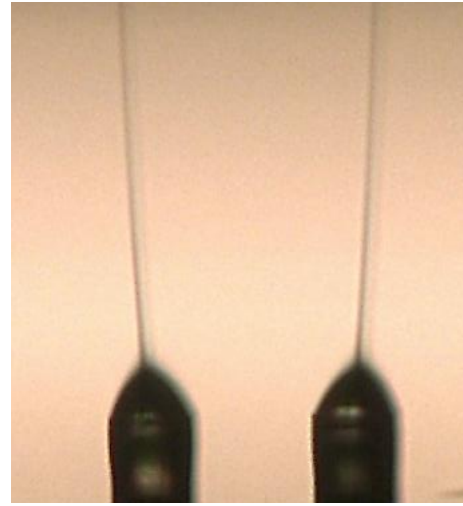


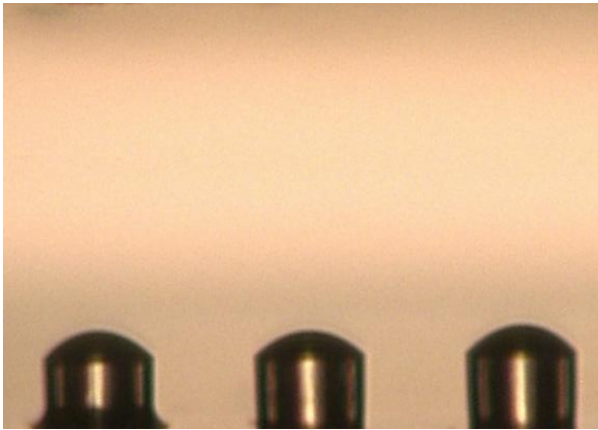
Abb. 6.20: Abhängigkeit der Start-Spannung U_{Start} vom Elektrodenabstand d für ein 2×2 -Emitter-Array (Variante 1) mit einem Emittorabstand von $400\text{ }\mu\text{m}$ im Vergleich zu den Ergebnissen für eine Einzelkapillare derselben Geometrie: $h_c = 90\text{ }\mu\text{m}$, $R_a = 50\text{ }\mu\text{m}$, $R_i = 25\text{ }\mu\text{m}$. Der Öffnungsradius der Extraktionselektrode beträgt in beiden Fällen $50\text{ }\mu\text{m}$, der hydrostatische Druck p_{hyd} ist $12,5\text{ mbar}$. Anzahl der vermessenen Chips $N = 3$.



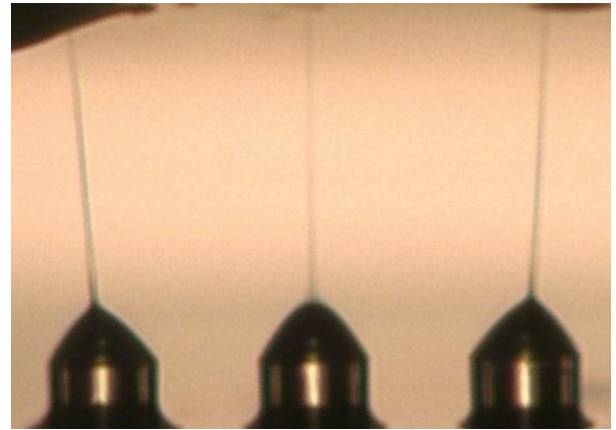
(a) Gleichzeitige Bildung von stabilen nahezu parallelen Strahlen bei einem Emitterabstand d_e von $400\text{ }\mu\text{m}$; $R_a = 50\text{ }\mu\text{m}$, $R_i = 25\text{ }\mu\text{m}$, $h_c = 90\text{ }\mu\text{m}$.



(b) Gleichzeitige Bildung von stabilen abgelenkten Strahlen bei einem Emitterabstand d_e von $150\text{ }\mu\text{m}$; $R_a = 30\text{ }\mu\text{m}$, $R_i = 20\text{ }\mu\text{m}$, $h_c = 70\text{ }\mu\text{m}$.



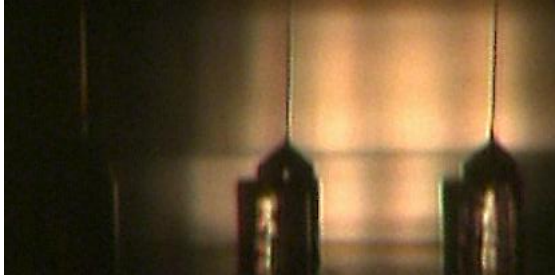
(c) Menisken vor dem Einsatz des Elektrosprays. Verschiebung des Maximums der Flüssigkeitsoberfläche vom Zentrum bei Randemittern für einen Emitterabstand d_e von $150\text{ }\mu\text{m}$; $R_a = 50\text{ }\mu\text{m}$, $R_i = 25\text{ }\mu\text{m}$, $h_c = 70\text{ }\mu\text{m}$.



(d) Späteres Einsetzen des stabilen Cone-Jet-Modus beim mittleren Emitter für einen Emitterabstand d_e von $200\text{ }\mu\text{m}$; $R_a = 50\text{ }\mu\text{m}$, $R_i = 25\text{ }\mu\text{m}$, $h_c = 70\text{ }\mu\text{m}$.

Abb. 6.21: Mikroskopaufnahmen des ES-Prozesses bei Arrays von vier (a, b) bzw. drei (c, d) Emitttern der Variante 1.

Emitterabstand von $150\text{ }\mu\text{m}$ signifikant von den Werten bei den größeren Emitterabständen (Signifikanzwahrscheinlichkeit von $0,0004$ für $w = 5\text{ }\mu\text{m}$; t-Test). Die Start-Spannung steigt, wenn die Emitter näher zueinander gepackt werden. Außerdem wird zum Einsetzen des Cone-Jet-Betriebs für den mittleren Emitter im Vergleich zu den äußeren eine höhere Spannung gebraucht. Diese steigt im Fall des Emitterabstands von $150\text{ }\mu\text{m}$ um ca. 40 V . In Abb. 6.22 werden die Mikroskopaufnahmen der Chips mit Emitterabständen von $150\text{ }\mu\text{m}$ und $250\text{ }\mu\text{m}$ miteinander verglichen. Während die Überlagerung der elektrischen Felder einzelner Emitter für $d_e = 150\text{ }\mu\text{m}$ eine Ablenkung der Flüssigkeitsstrahlen verursacht

(a) Ablenkung der Randstrahlen bei $d_e = 150 \mu\text{m}$.(b) Parallele Strahlen bei $d_e = 250 \mu\text{m}$.**Abb. 6.22:** Vergleich des Strahlverlaufs bei Emitter-Arrays der Variante 2 mit einem Emitterabstand d_e von $150 \mu\text{m}$ und $250 \mu\text{m}$.

(Abb. 6.22a), lassen diese Wechselwirkungen bei $d_e = 250 \mu\text{m}$ nach, sodass die Strahlen keine Ablenkung erfahren und parallel zueinander verlaufen (Abb. 6.22b).

Die gewonnenen Messergebnisse für die Emitter-Arrays stimmen mit den Simulationsergebnissen aus Kapitel 4.2.3.2 qualitativ überein. Die zum Starten des stabilen Sprays benötigte Spannung steigt mit kleiner werdendem Emitterabstand und die mittleren Emitter erfahren infolge der Feldüberlagerung eine größere Abschwächung des Feldes im Vergleich zu den äußeren Emittoren mit weniger Nachbarn. Der vorausgesagte Mindestabstand von $250 \mu\text{m}$ zur Vermeidung der Wechselwirkungen unter den Nachbaremittoren wird experimentell bestätigt.

Tab. 6.5: Mittelwerte und Standardabweichungen über die gemessenen Start-Spannungen U_{Start} für Emitter-Arrays der Variante 2 mit verschiedenen Emitterabständen d_e . Emittergeometrie: $R_a = 30 \mu\text{m}$, $R_i = 15 \mu\text{m}$; $p_{\text{hyd}} = 24,3 \text{ mbar}$. $N = 3$ gilt für die Angaben mit Standardabweichungen, sonst sind Mittelwerte für die Messungen an einem Chip angegeben.

$d_e \text{ (}\mu\text{m)}$	$U_{\text{Start}} \text{ (V)}$					
	Randemitter		Mittelemitter		Einzelemitter	
	w :	$5 \mu\text{m}$ $7,5 \mu\text{m}$	$5 \mu\text{m}$ $7,5 \mu\text{m}$		$5 \mu\text{m}$ $7,5 \mu\text{m}$	
150		1030 ± 10 960	1070 1000			
250		960 890 ± 5		910 ± 8	990 ± 11 920 ± 20	
400		975 ± 25				

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse zur Charakterisierung der mikromechanisch gefertigten ES-Chips auf Si-SU-8-Basis sowie deren Diskussion vorgestellt.

Zunächst wurde die verwendete Messmethode beschrieben, mit welcher Emitter-Chips der Variante 1 aus einer SU-8-Schicht, der Variante 2 mit einem Multischichtenaufbau in

Verbindung mit externen Extraktionselektroden sowie integrierte ES-Chips der Variante 2 untersucht wurden. Es wurde gezeigt, dass die Benetzungsfläche des Kapillarrands durch die Gestaltung der SU-8-Emitter mit einem zusätzlichen oberen Ring (Variante 2) kontrolliert werden kann und somit die Gefahr der Überflutung im Vergleich zu den Emittern der Variante 1 reduziert wird. Dadurch wird ein stabiler Betrieb gewährleistet. Die ES-Chips mit integrierter Extraktionselektrode weisen ein ähnliches Verhalten wie die Emitter-Chips auf, die mit einer externen Elektrode mit derselben Größe der Austrittsöffnung und bei gleichem Elektrodenabstand getestet wurden.

Das Verhalten der zum Einsetzen des Sprays benötigten Start-Spannung wurde in Abhängigkeit von geometrischen Einflussparametern wie dem Elektrodenabstand, der Größe der Austrittsöffnung in der Extraktionselektrode, der Höhe und dem Innenradius des Emitters untersucht und mit den in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnissen aus der Simulation verglichen. Für alle Geometrieparameter außer dem Emitterinnenradius stimmen die Messergebnisse qualitativ gut mit den Simulationsergebnissen überein. Die Verläufe der Start-Spannung mit dem jeweiligen Parameter haben ein ähnliches Aussehen, jedoch werden die einzelnen Werte für die Start-Spannung von der Simulation im Allgemeinen unterschätzt. Diese Abweichung hängt mit der Wahl der Meniskusform bei der Simulation zusammen. Das dynamische Verhalten der Flüssigkeitsoberfläche unter Einwirkung elektrischer Felder wurde bei der Simulation nicht berücksichtigt. Durch eine Beispiel-Simulation mit dem an die Form aus den Messungen angepassten Meniskus konnte gezeigt werden, dass mit der geeigneten kegelartigen Flüssigkeitsoberfläche die Messwerte und die Simulationsergebnisse sehr eng aneinander angeglichen werden und die entwickelte Simulationemethode die Start-Spannungen zutreffend voraussagt. Außerdem wird bei den FEM-Simulationen lediglich das elektrostatische Feld in Abhängigkeit von verschiedenen geometrischen Parametern berechnet, sodass die nachfolgende Kalkulation der Start-Spannung ohne Berücksichtigung der fluidischen Faktoren der Elektrospraybildung erfolgt. Die Messergebnisse zeigen jedoch, dass die Start-Spannung mit der Flussrate linear fällt. Gleicher hydrostatischer Druck bei den Messungen ergibt wegen eines größeren fluidischen Widerstands eine niedrigere Flussrate für die Emitter mit kleinerem Innenradius, was zu höheren Start-Spannungen führt. So wird der bei der Simulation berechnete, vom Innenradius unabhängige Verlauf der Start-Spannung nicht bestätigt. Es zeigt sich dagegen eine mit der Potenz vier fallende Funktion der Start-Spannung in Abhängigkeit vom Innenradius des Emitters, dem fluidischen Widerstand entsprechend. Für die Emitter-Arrays wurde für den Einfluss des Emitterabstands auf die Start-Spannung experimentell ein zur Simulation ähnliches Ergebnis erzielt und ein Mindestabstand von 250 μm zur Vermeidung der Wechselwirkungen zwischen den Strahlen bestätigt.

Das Hystereseverhalten der zum stabilen Cone-Jet-Betrieb benötigten Spannung wird ebenso wie die Start-Spannung von der Flussrate bzw. dem Vordruck beeinflusst. Die Hysteresekurve wird mit steigendem Vordruck breiter.

Ferner konnte ein linearer Zusammenhang der Flussrate mit der Extraktionsspannung festgestellt werden. Dieses Ergebnis steht mit den Ergebnissen aus der Literatur für konventionelle Edelstahlkapillaren im Einklang. Das lineare Verhalten mit der starken Abhängigkeit sowohl der Flussrate als auch der Steigung der linearen Kurve vom Innenradius des Emitters deutet auf eine druckgetriebene Hagen-Poiseuille-Strömung hin.

7 Ergebnisse und Diskussion: Abscheidung von biologischen Molekülen

Neben der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Betrachtungen der physikalisch-elektrischen Eigenschaften der Elektrospray-Chips war ein wesentliches Ziel dieser Arbeit, die Eignung der hergestellten Chips für das Versprühen und Abscheiden von biologischen Molekülen zu untersuchen. Als Makromolekül wurde das Tripeptid Glutathion ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$) verwendet. Im Folgenden wird zunächst das experimentelle Vorgehen erläutert und anschließend die Ergebnisse für die Morphologie der abgeschiedenen Glutathion-Proben verschiedener Konzentrationen auf unterschiedlichen Substraten vorgestellt.

7.1 Experimentelles

Für die Experimente wurde L-Glutathion¹ in seiner reduzierten Form (*GSH*, molare Masse M : 307,32 g/mol) benutzt. Das verwendete Tripeptid besteht aus den Aminosäuren Glutaminsäure, Cystein und Glycin, wobei Cystein eine freie SH-Gruppe aufweist. Glutathion wurde in den Konzentrationen 20 μM , 200 μM und 2 mM in Ethylenglykol mit einem Reinheitsgrad von $\geq 99,5\%$ gelöst. Die gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten der Lösungen sind in Tab. 7.1 aufgelistet. Da ein GSH-Molekül drei Ladungen (zwei COOH^- und eine NH_3^+) aufweist, wächst die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Glutathion-Konzentration an. Die Abscheidungsversuche wurden mit dem in Kapitel 6.1 beschriebenen Messaufbau durchgeführt. Die Extraktions- und Kollektorelektrode lagen dabei auf gleichem Potential und befanden sich in einem Abstand d_2 voneinander entfernt. Auf der Kollektorelektrode wurde das zu beschichtende Substrat fixiert. Durch diesen Aufbau kann sowohl auf leitenden als auch auf isolierenden Materialien abgeschieden werden. Die Beförderung der Flüssigkeit erfolgte in allen Fällen mit Hilfe eines hydrostatischen Drucks von 19 mbar. Es wurden Emitter-Chips in Verbindung mit einer externen Extraktionselektrode und integrierten ES-Chips getestet. Im ersten Fall wurde die Extraktionselektrode mit einem Öffnungsradius von 200 μm in einem Elektrodenabstand von 400 μm vom Emitter positioniert. Die verwendeten Emitter haben dabei folgende Geometrie: $h_c = 70\ \mu\text{m}$, $R_a = 40\ \mu\text{m}$, $R_i = 20\ \mu\text{m}$ und $w = 5\ \mu\text{m}$. Emitter mit den Innenradien 20 μm und 15 μm wurden bei den integrierten ES-Chips untersucht. Es kamen Deckgläser² als isolierendes Substrat sowie Siliziumplättchen als leitendes Substrat zum Einsatz. Die Substrate wurden erst in 80 °C heißer Caroscher Säure und anschließend in Aceton und Isopropanol

¹ *Sigma-Aldrich*

² *Carl Roth*

Tab. 7.1: Einfluss der Glutathion-Konzentration auf die elektrische Leitfähigkeit der Lösung.

Bezeichnung der Probe	Glutathion- Konzentration c (mM)	Leitfähigkeit σ_{el} (S/m)
GSH002	0,02	$4 \cdot 10^{-5}$
GSH02	0,2	$4 \cdot 10^{-5}$
GSH2	2	$7 \cdot 10^{-5}$
GSH20	20	$3,5 \cdot 10^{-4}$

gereinigt und für 15 min bei 200 °C ausgeheizt. Die Lösungen mit der jeweiligen Konzentration wurden für 10 s bei zwei verschiedenen Extraktionsspannungen, 2100 V und 2300 V, abgeschieden. Zum Vergleich wurden Proben aus reinem EG und EG mit beigemischem Polyethylenglykol₁₀₀₀ bei gleichen Bedingungen erzeugt. Für die PEG₁₀₀₀-Lösung wurde Polyethylenglykol mit einer mittleren molaren Masse von 1000 g/mol in Pulverform zu einer 1%igen Lösung (w/w) in EG gelöst (1%-PEG₁₀₀₀). Für jeden Parametersatz wurden fünf Proben angefertigt. Anschließend wurden die Proben mit den in Kapitel 2.2 beschriebenen Methoden untersucht: Polarisations-, Phasenkontrast- und Niedervakuum-Rasterelektronenmikroskopie.

7.2 Abscheidungen mit Emitter-Chips

7.2.1 Ergebnisse

7.2.1.1 Abscheidungen auf Glassubstrat

Die Abscheidungen auf Glas erfolgten für alle Konzentrationen bei einem Abstand d_2 zwischen Extraktions- und Kollektorelektrode von 1,6 mm. Bei diesen Bedingungen handelt es sich um eine nasse Abscheidung, d. h. die erzeugten Tröpfchen haben auf dem Weg zur Kollektorelektrode nicht genügend Zeit zu verdampfen und kommen in der flüssigen Phase auf dem Substrat an, wo es dann zur vollständigen Verdampfung und Kristallisation kommt. Hierbei spielen jedoch die vorhandenen elektrischen Felder eine wichtige Rolle, wie nachfolgend gezeigt wird.

Abb. 7.1 zeigt die ESEM- und PolScope-Aufnahmen einer bei einer Extraktionsspannung von 2100 V erlangten Probe aus reinem Ethylenglykol. Es ergeben sich Hauptspots mit einer kreisrunden Fläche von ca. 90 µm im Durchmesser ($(91 \pm 6) \mu\text{m}$), welche von kleineren „Satellitenspots“ umgeben sind. Bei dieser Spannung kommt es zur Bildung von nadelartigen Strukturen unterschiedlicher Größen (zwischen 3 und 23 µm) in einem dünnen Restfilm. Die Zugabe des Glutathions in einer Konzentration von 20 µmol bewirkt bei der gleichen Spannung das Wachstum von dendritischen Strukturen (Abb. 7.2a), die vor allem am Rand des Spots ausgeprägt sind. An den Hauptstämmen können selbstähnliche Verästelungen bis zur zweiten Generation beobachtet werden (vgl. Vergrößerung in

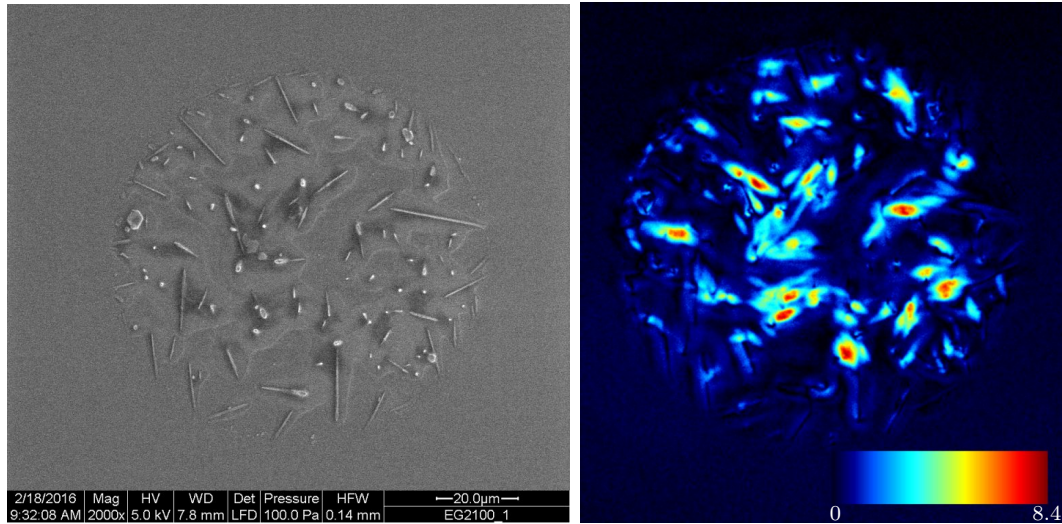
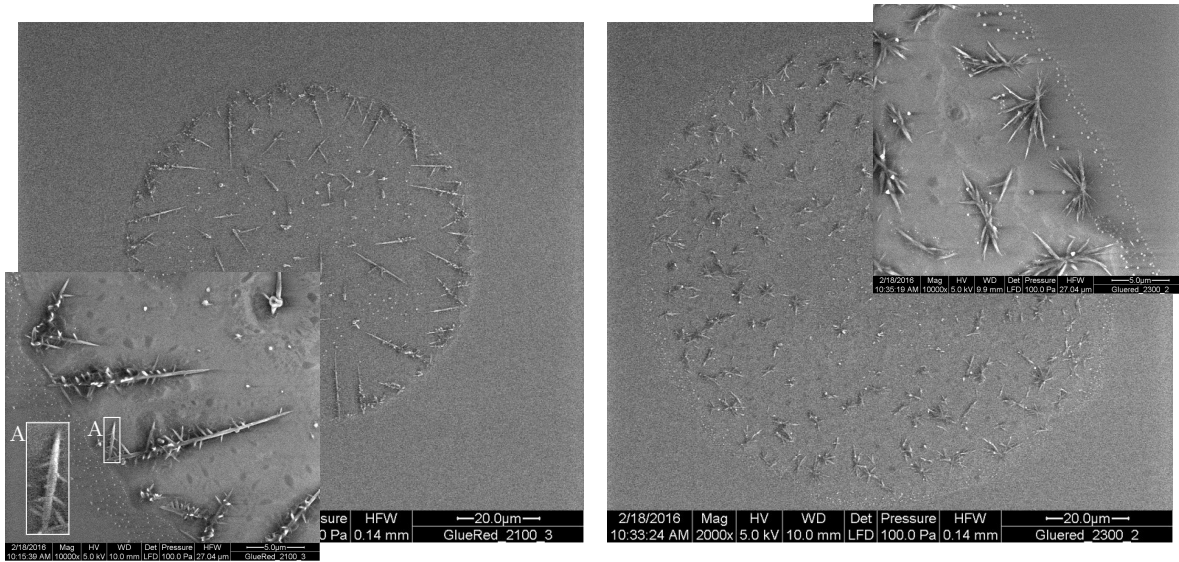


Abb. 7.1: EG-Spot abgeschieden auf Glassubstrat bei $U_{\text{ext}} = 2100$ V. ESEM-Aufnahme (links); LC-PolScope-Aufnahme des Gangunterschieds (rechts).

Abb. 7.2a). Der aus den Aufnahmen bestimmte Winkel der Nebensprossen zum Hauptstamm an den Verzweigungsstellen weist einen typischen Wert von ca. 60° ($(61,6 \pm 3,9)^\circ$). Die mittlere Größe der Hauptspots ist gegenüber den reinen EG-Spots unverändert. Die Erhöhung der Spannung von 2100 V auf 2300 V resultiert in einer Zunahme des Durchmessers des Hauptspots auf ca. $130 \mu\text{m}$ ($(128 \pm 13) \mu\text{m}$). Die Morphologie der erzeugten Strukturen wird deutlich von der Spannung beeinflusst. Während bei der Abscheidung bei einer Extraktionsspannung von 2100 V an den primären 300–400 nm dicken Nadeln mit Längenvariation von 5 bis $17 \mu\text{m}$ viel kürzere dünnere Nadelchen wie Dornen wachsen, ordnen sich bei $U_{\text{ext}} = 2300$ V Nadeln vergleichbarer Größe zu einem Haufen an (Abb. 7.2b). Dabei nimmt die Dichte der „Strohhaufen“ zum Spotrand hin zu. Die Länge der Nadeln mit maximal 5–6 μm ist insgesamt kleiner als bei der niedrigeren Spannung.

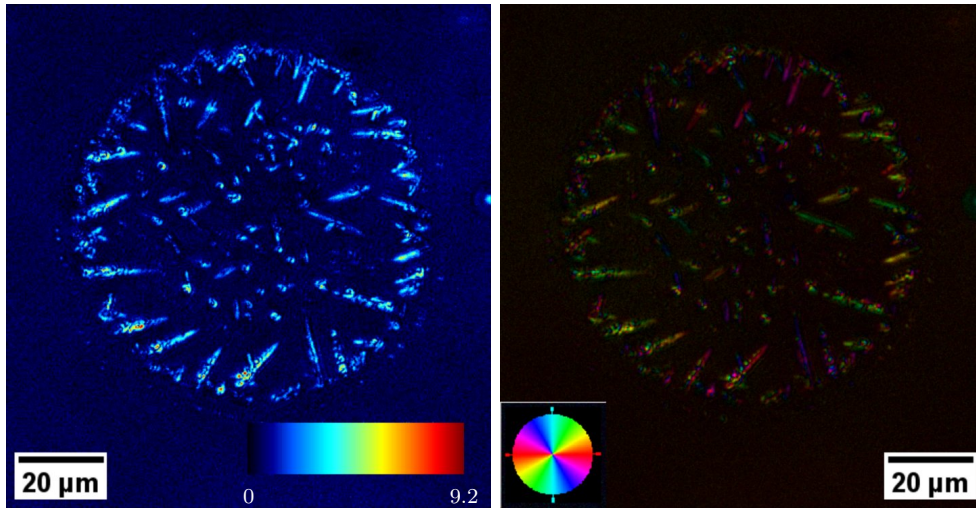
Die LC-PolScope-Aufnahmen der Proben in Abb. 7.1 und Abb. 7.2 zeigen einen geringen Gangunterschied von 4,4 nm bei der GSH002-Probe mit $U_{\text{ext}} = 2300$ V bis zu 9,2 nm bei der GSH002-Proben mit $U_{\text{ext}} = 2100$ V. Hier ist zu beachten, dass die Größe des Gangunterschieds von der Dicke der Probe abhängt (vgl. Gleichung 2.24). Die erzeugten Proben sind sehr flach. Wenn man davon ausgeht, dass die Dicke der Strukturen mit ihren lateralen Abmessungen übereinstimmt, ergeben sich Probendicken von 300–400 nm. Der Restfilm, in dem die Strukturen eingebettet sind, ist dementsprechend dünner. Beim Vergleich der ESEM-Aufnahme und der LC-PolScope-Aufnahme aus Abb. 7.1 fällt auf, dass die Stellen des größten Gangunterschieds mit den dunklen Flecken im ESEM-Bild zusammenfallen und nicht mit den länglichen Strukturen. Bei den GSH002-Proben entsprechen die Stellen des größten Gangunterschieds dagegen den Strukturen. Es handelt sich hierbei auch um eine Formdoppelbrechung. Die PolScope-Aufnahmen der kristallografischen Orientierung zeigen einen weiten Variationsbereich (Abb. 7.2c und Abb. 7.2d).

Beim Versprühen von Proben mit den höheren Glutathion-Konzentrationen von 200 μM und 2 mM auf Glas kann eine teilweise Entnetzung der Substratoberfläche beobachtet werden (vgl. Abb. 7.3 und Abb. 7.4). Bei einer Extraktionsspannung von 2100 V bildet sich ein dünner Film mit unregelmäßigen Konturen, in welchem kaum Material nachweisbar

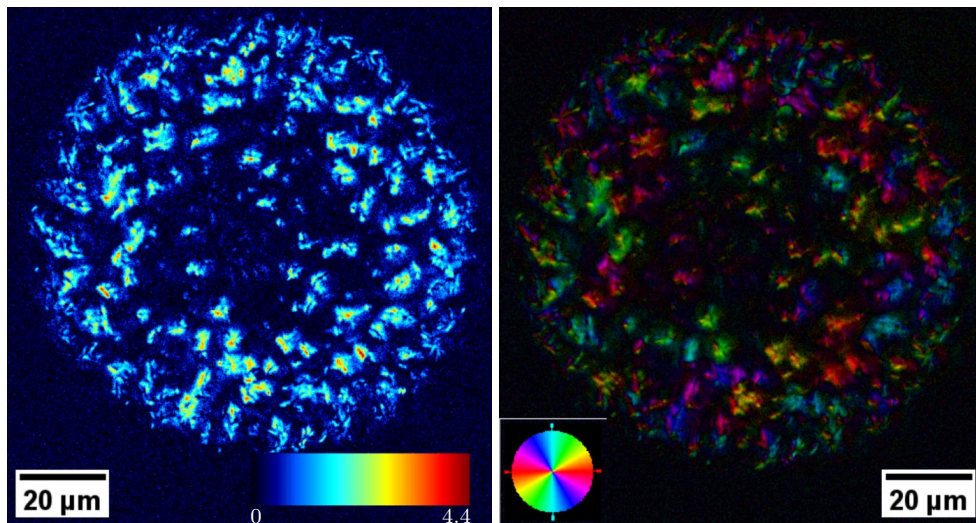


(a) $U_{\text{ext}} = 2100 \text{ V}$. ESEM-Aufnahme. Vergrößerung des umrandeten Gebiets zeigt Nebenäste zweiter Ordnung.

(b) $U_{\text{ext}} = 2300 \text{ V}$. ESEM-Aufnahme.

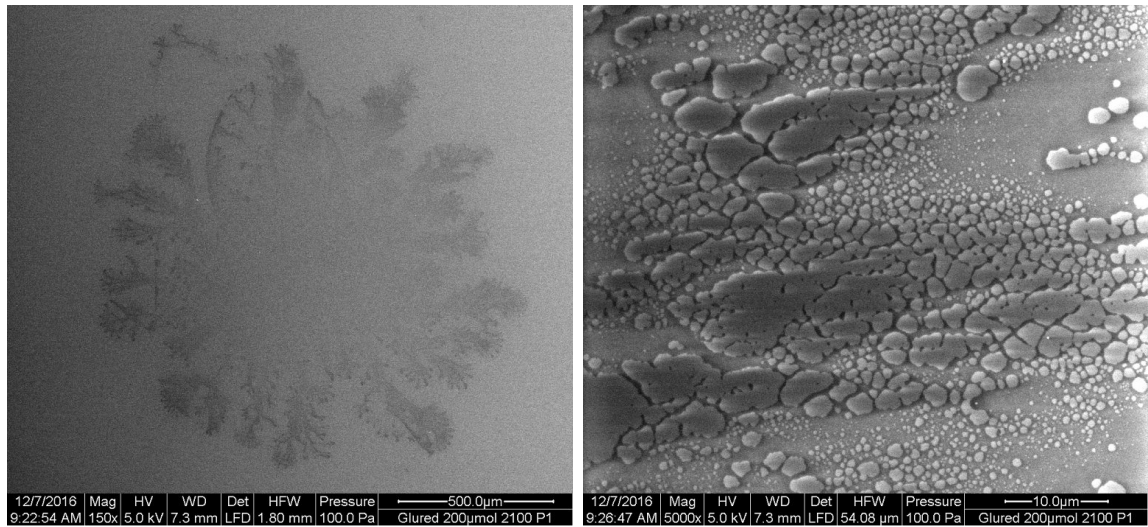


(c) $U_{\text{ext}} = 2100 \text{ V}$. PolScolpe-Aufnahmen: Gangunterschied (links) und Orientierung (rechts).

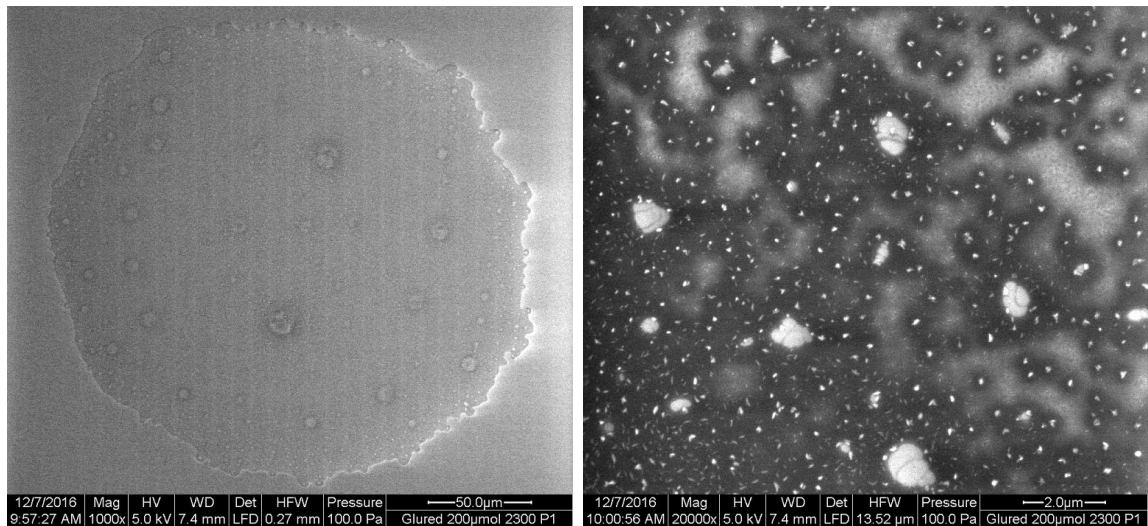


(d) $U_{\text{ext}} = 2300 \text{ V}$. PolScolpe-Aufnahmen: Gangunterschied (links) und Orientierung (rechts).

Abb. 7.2: GSH002-Spots abgeschieden auf Glassubstrat bei Extraktionsspannungen $U_{\text{ext}} = 2100 \text{ V}$ (a, c) und $U_{\text{ext}} = 2300 \text{ V}$ (b, d).



(a) $U_{\text{ext}} = 2100 \text{ V}$. ESEM-Aufnahmen: Übersicht (links), Vergrößerung am Rand (rechts).

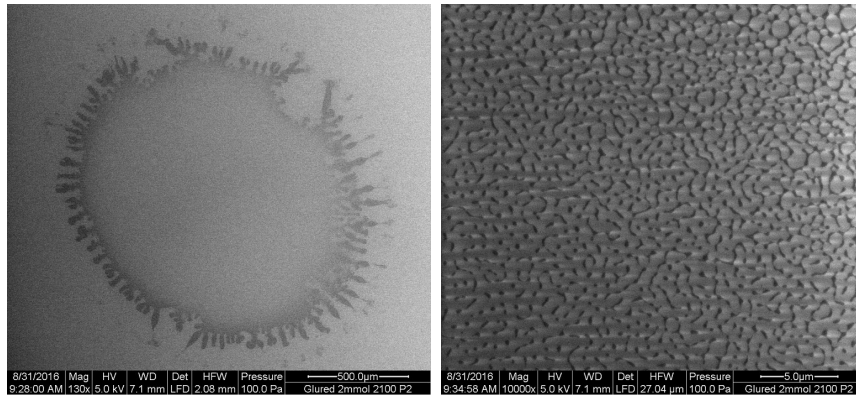


(b) $U_{\text{ext}} = 2300 \text{ V}$. ESEM-Aufnahmen: Übersicht (links), Vergrößerung in der Mitte (rechts).

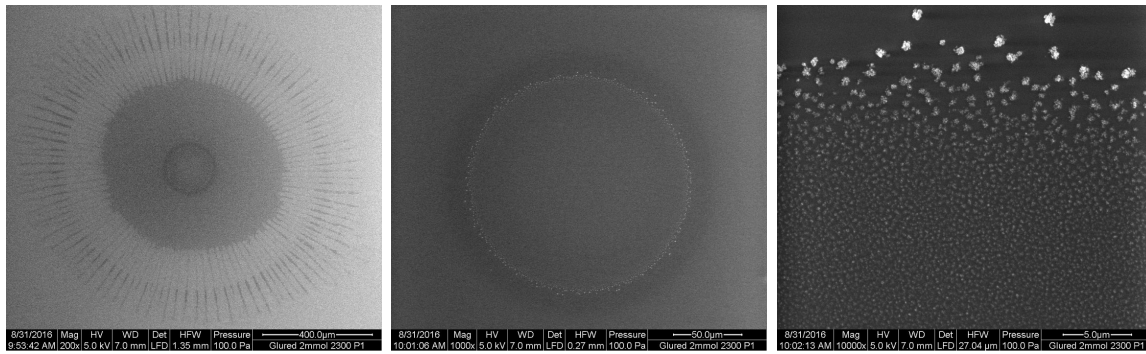
Abb. 7.3: GSH02-Spots abgeschieden auf Glassubstrat bei Extraktionsspannungen $U_{\text{ext}} = 2100 \text{ V}$ (a) und $U_{\text{ext}} = 2300 \text{ V}$ (b) in Übersichtsaufnahme und in vergrößerter Aufnahme.

ist (Abb. 7.3a und Abb. 7.4a). Die PolScope-Aufnahmen liefern ganz wenig Kontrast und werden deshalb hier nicht aufgeführt. Die höhere Spannung von 2300 V erzeugt bei den GSH02-Proben Spots aus dünnem Film, der mit runden Kratern unterschiedlicher Größen versehen ist (Abb. 7.3b links). Im Film sind feine Nadeln mit einer Länge von ca. 100 nm und größere Agglomerate ($200 - 300 \text{ nm}$) zu sehen (Abb. 7.3b rechts). Ein interessantes Muster ergibt sich für die GSH2-Proben bei der Abscheidung mit $U_{\text{ext}} = 2300 \text{ V}$ (vgl. Übersichtsaufnahme aus Abb. 7.4b). Der Spot lässt sich in drei verschiedene konzentrische Zonen unterteilen. Mittig konzentriert sich das ganze Material in einem perfekten Kreis (Abb. 7.4b Mitte). Die vergrößerte ESEM-Aufnahme zeigt sehr feine Partikel, deren Größe zur Mitte hin abnimmt. Am Rand bilden sich größere Agglomerate von $800 - 900 \text{ nm}$ (Abb. 7.4b rechts). Dabei nimmt die Dichte der Partikel ab. Dann folgt die Zone eines zusammenhängenden dünnen Films, der sich in der dritten Zone sternartig in radial nach

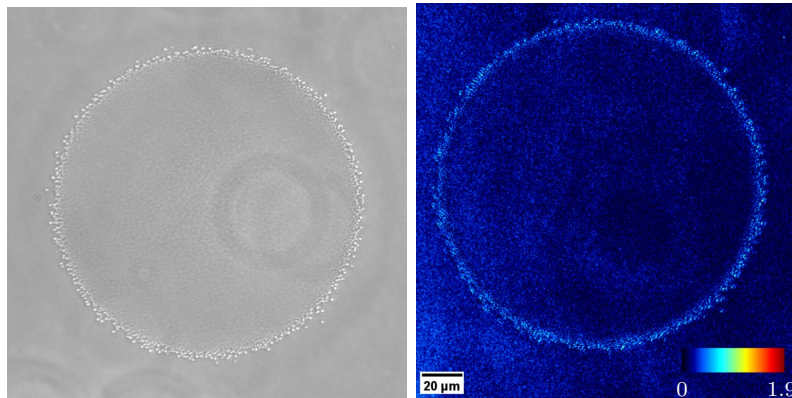
außen gerichtete Strahlen auffächert. Die LC-PolScope-Aufnahmen zeigen wenig Kontrast. Ein Gangunterschied von maximal 1,9 nm wird am Rand des mittleren Kreises an den Agglomeraten gemessen (Abb. 7.4c).



(a) $U_{\text{ext}} = 2100$ V. ESEM-Aufnahmen: Übersicht (links), Vergrößerung am Rand (rechts).



(b) $U_{\text{ext}} = 2300$ V. ESEM-Aufnahmen: Übersicht (links), Vergrößerung des mittleren Kreises (Mitte), Vergrößerung des Randes vom mittleren Kreis (rechts).



(c) $U_{\text{ext}} = 2300$ V. Aufnahmen des mittleren Kreises: Phasenkontrastmikroskop (links), LC-PolScope-Aufnahme des Gangunterschieds (rechts).

Abb. 7.4: GSH2-Spots abgeschieden auf Glassubstrat bei Extraktionsspannungen $U_{\text{ext}} = 2100$ V (a) und $U_{\text{ext}} = 2300$ V (b, c).

7.2.1.2 Abscheidungen auf Siliziumsubstrat

Die Abscheidungen auf Silizium erfolgten unter den gleichen Bedingungen wie auf Glas, mit dem Unterschied eines dreifach größeren Abstands zwischen der Extraktionselektrode und der Kollektorelektrode d_2 von 4,8 mm. Wegen der genügenden Leitfähigkeit der verwendeten p-dotierten Siliziumsubstrate kann die Ladung beim Auftreffen auf dem Substrat abfließen. Es kommt zu einer geringeren Umkehrrate der geladenen Tröpfchen in Richtung der Rückseite der Extraktionselektrode als das beim isolierenden Glas der Fall ist. Diese ist hauptsächlich durch die Raumladung der zersprühten Tröpfchen bedingt und nicht, wie im Fall vom Glas, durch die Aufladung des Substrats. Durch den höheren Nettofluss der Tröpfchen in Richtung des Siliziumsubstrats bildet sich bei dem einfachen Abstand $d_2 = 1,6$ mm innerhalb der Abscheidezeit von 10 s ein großer Tropfen. Durch die Wahl eines größeren Abstands d_2 wird eine größere Fläche mit kleineren Tröpfchen beschichtet. Wie beim Glas ist es eine nasse Abscheidung.

In Abb. 7.5 ist die Morphologie eines bei der Extraktionsspannung $U_{\text{ext}} = 2100$ V resultierenden EG-Spots nach vollständiger Trocknung zu sehen. Die vergrößerte ESEM-Aufnahme zeigt in der Mitte des Spots feine Strukturen nadeliger Form mit einer Länge von 500–600 nm. Die Länge der Struktur nimmt zum Rand hin stark ab (vgl. Abb. 7.5 rechts). Wie bei den Abscheidungen auf Glas wird durch die Zugabe zum Ethylenglykol von Glutathion in Konzentration von 20 μM das dendritische Wachstum induziert (Abb. 7.6a). Hier formen sich anstelle von länglichen dornigen Strukturen Eisblumenmuster. Dabei geht die Clusterbildung sowohl von einem Punkt als auch von der inneren Umrandung des trocknenden Tröpfchens aus. Bei der Erhöhung der Extraktionsspannung auf 2300 V bleibt die Bildung von dendritischen Mustern weg. Es bilden sich Spots mit feinen Strukturen wie im Fall von reinem EG, wobei die höhere Spannung in noch kleineren Größen der Strukturen resultiert (Abb. 7.6b mitte). Die Strukturgröße nimmt zum Rand hin deutlich ab, wie man aus der rechten Vergrößerung in Abb. 7.6b gut erkennen kann.

Abb. 7.7 und Abb. 7.8 zeigen, dass es bei der Erhöhung der GSH-Konzentration auf Si-Substrat wie auch auf Glas zur Entnetzung der Oberfläche kommt. Bei einer GSH-Konzentration von 200 μM bilden sich bei beiden Extraktionsspannungen von 2100 V und 2300 V runde Krater unterschiedlicher Größe. Bei der höheren Spannung sind die Krater in der Mitte des Spots konzentriert. Im dünnen Film sind kleine Strukturen zu erkennen (vgl. Vergrößerung in Abb. 7.7b). Das Versprühen der GSH2-Lösung bei $U_{\text{ext}} = 2100$ V resultiert in einem unregelmäßigen Film mit keiner nachweisbaren Struktur. Abb. 7.8b zeigt eine Fläche von getrockneten Tröpfchen mit nach außen abnehmender Größe, die bei der Abscheidung von GSH2 unter der Spannung von 2300 V erzeugt wird. In der Mitte der Tröpfchen ist das Material konzentriert. Die Vergrößerung zeigt die poröse Beschaffenheit dieses Materials.

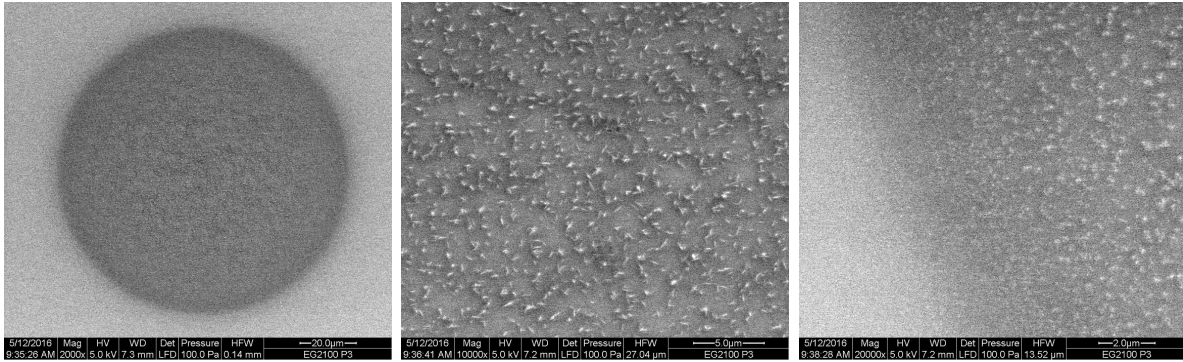
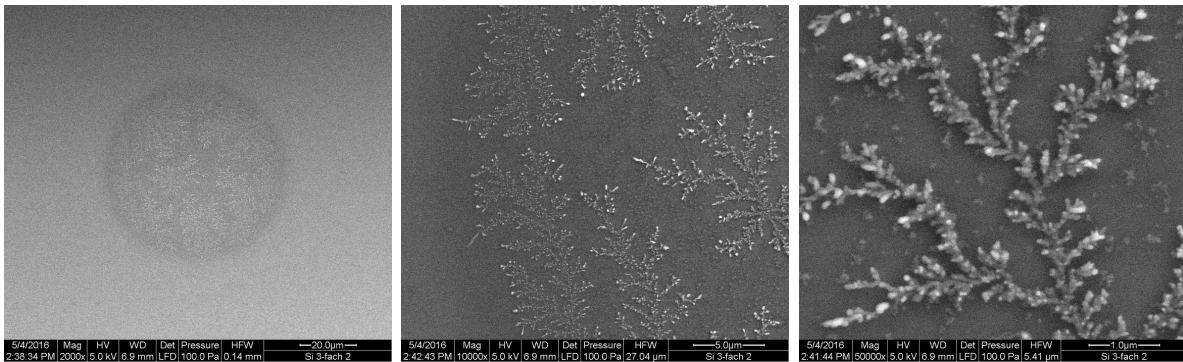
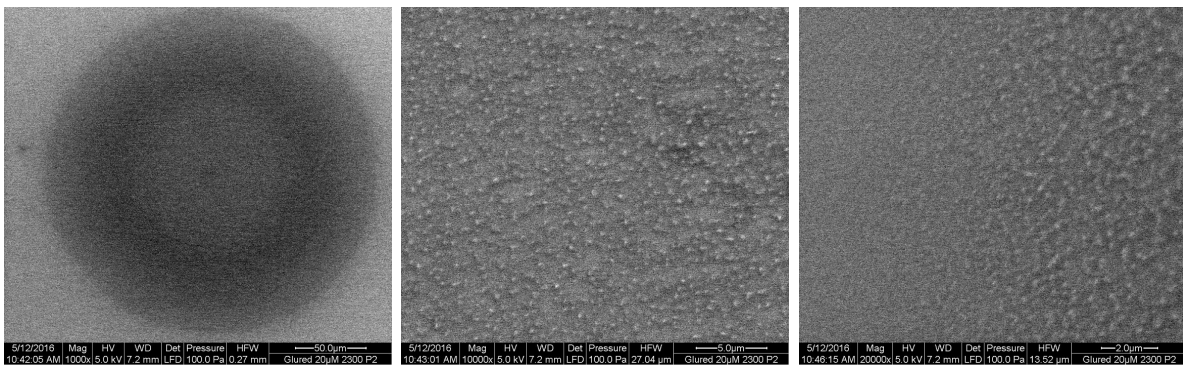


Abb. 7.5: EG-Spot abgeschieden auf Si bei $U_{\text{ext}} = 2100$ V. ESEM-Aufnahmen: Übersicht (links), Vergrößerung der Mitte (Mitte), Vergrößerung am Rand (rechts).

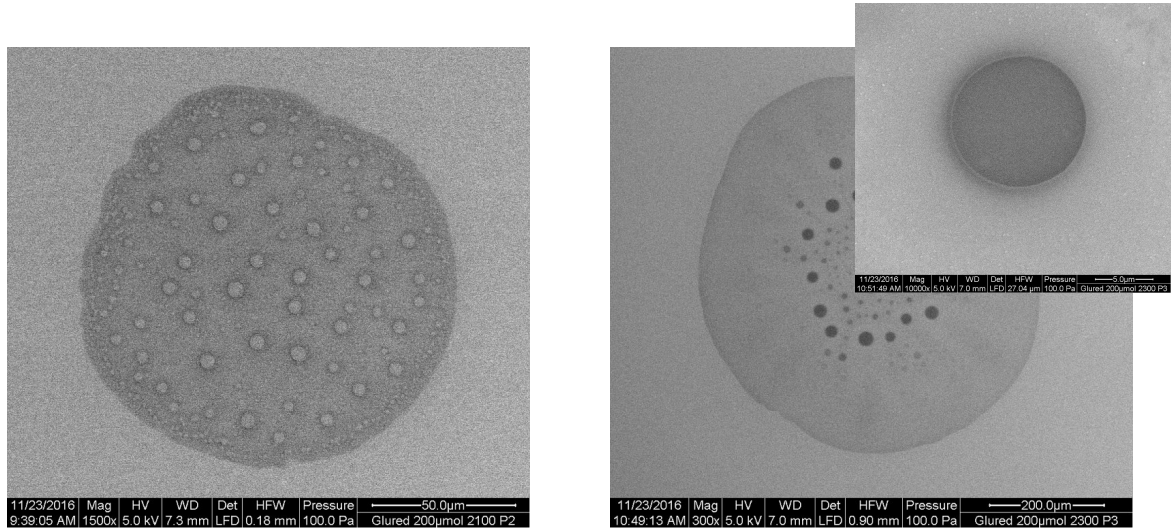


(a) $U_{\text{ext}} = 2100$ V. ESEM-Aufnahmen: Übersicht (links), Vergrößerung (Mitte, rechts).



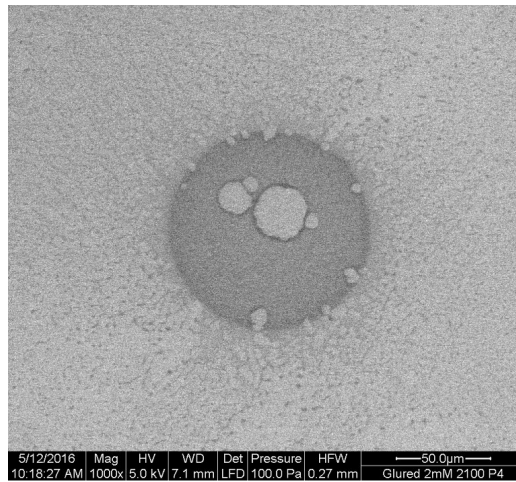
(b) $U_{\text{ext}} = 2300$ V. ESEM-Aufnahmen: Übersicht (links), Vergrößerung der Mitte (Mitte), Vergrößerung am Rand (rechts).

Abb. 7.6: GSH002-Spots abgeschieden auf Si bei Extraktionsspannungen $U_{\text{ext}} = 2100$ V (a) und $U_{\text{ext}} = 2300$ V (b).

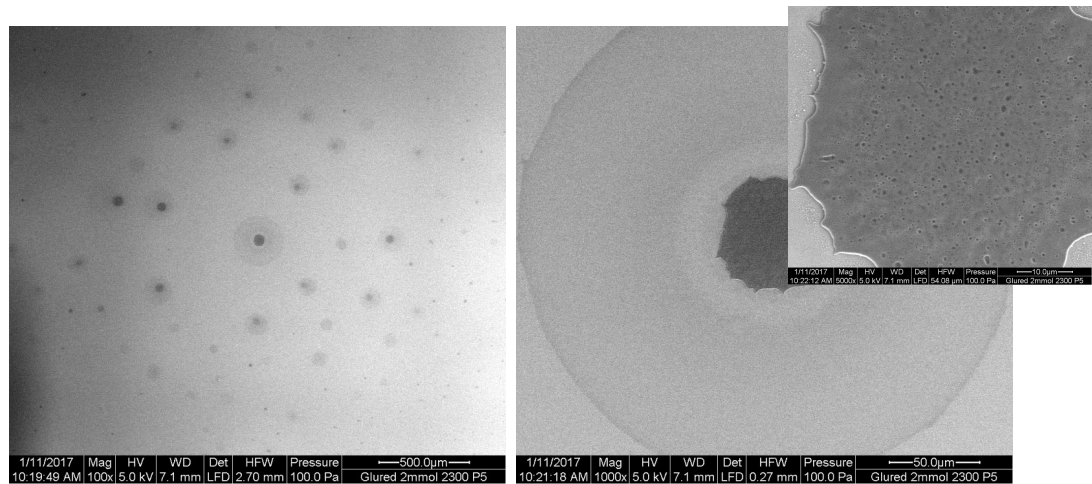


(a) $U_{\text{ext}} = 2100$ V. ESEM-Übersichtsaufnahme. (b) $U_{\text{ext}} = 2300$ V. ESEM-Übersichtsaufnahme mit vergrößerter Aufnahme eines Bläschens.

Abb. 7.7: GSH02-Spots abgeschieden auf Si bei zwei unterschiedlichen Spannungen.



(a) $U_{\text{ext}} = 2100$ V. ESEM-Übersichtsaufnahme.

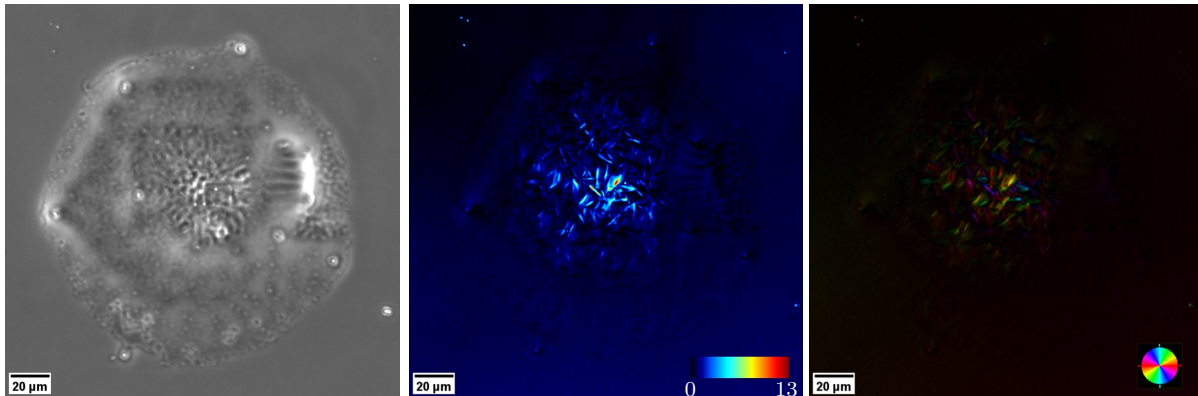


(b) $U_{\text{ext}} = 2300$ V. ESEM-Aufnahmen: Übersicht (links), Vergrößerung des mittleren Tropfens (rechts)

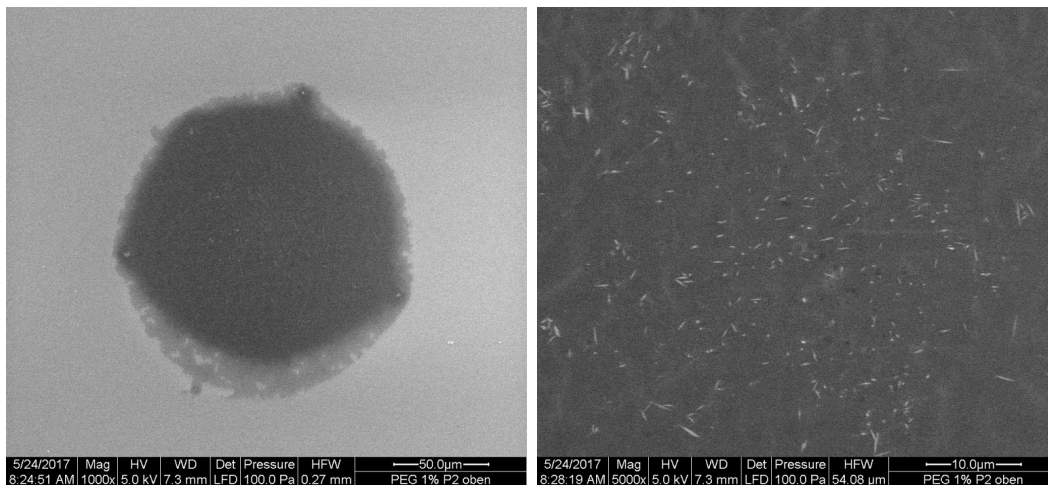
Abb. 7.8: GSH2-Spots abgeschieden auf Si bei zwei unterschiedlichen Spannungen.

7.2.1.3 PEG₁₀₀₀

In Abb. 7.9 sind ESEM-, Phasenkontrastmikroskop- und PolScope-Aufnahmen einer bei $U_{\text{ext}} = 2100 \text{ V}$ auf Glas abgeschiedenen 1%-PEG₁₀₀₀-Probe zusammengefasst. Bei diesen Bedingungen bilden sich in einem dünnen Film verknäulte Fasern. Diese sind vor allem in der Mitte ausgeprägt. Der maximale gemessene Gangunterschied ist mit 13 nm höher als bei den EG-Proben, hergestellt bei gleichen Bedingungen. Die erzeugten Fasern weisen einen weiten Bereich an kristallografischen Orientierungen auf. Auf der vergrößerten ESEM-Aufnahme in Abb. 7.9b sind außerdem kleine nadelartige Strukturen zu erkennen.



(a) Phasenkontrastmikroskop-Aufnahme (links), LC-PolScope-Aufnahmen des Gangunterschieds (Mitte) und der Orientierung (rechts).



(b) ESEM-Aufnahmen: Übersicht (links), Vergrößerung in der Mitte (rechts).

Abb. 7.9: 1%-PEG₁₀₀₀-Spot abgeschieden auf Glassubstrat bei $U_{\text{ext}} = 2100 \text{ V}$.

7.2.2 Diskussion

Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass die Morphologie der mit dem ES-Verfahren abgeschiedenen Filme stark von den Parametern wie der Lösungskonzentration, der Extraktionsspannung und dem Substratmaterial beeinflusst wird.

Konzentration: Unerwartet ist die Bildung von kristallinen Strukturen beim Versprühen von reinem Ethylenglykol. Die durchgeführte ^1H -NMR-Spektroskopie des verwendeten EGs zeigt mehrere Peaks, die von den für EG charakteristischen Signalen verschieden sind (vgl. 7.10). Die Signale der Verunreinigungen können zum Teil Di- und Trimeren von Ethylenglykol (DEG, TEG) zugeordnet werden. Ein relativ hohes Signal bei einer Verschiebung von 5,17 ppm konnte nicht identifiziert werden. Diese Verunreinigungen könnten auskristallisieren und die beobachteten Nadelstrukturen verursachen. Die Zugabe vom Tripeptid Glutathion in geringer Konzentration von $20\text{ }\mu\text{M}$ induziert auf beiden Substraten das dendritische Wachstum von Kristallen. Als mögliche Ankopplungsstellen für Verästelungen können dabei die reaktiven Gruppen der Aminosäuren von Glutathion auftreten: COOH , HN_3 und SH . Die Erhöhung der Peptidkonzentration führt zur teilweisen Entnetzung sowohl auf den Glas- als auch auf den Siliziumoberflächen. Die Kontaktwinkelmessung mit der Methode des liegenden Tropfens ergab für das reine EG und alle GSH-Konzentrationen einen Wert von unter $(10^\circ)^3$ auf beiden Substraten. Beim Verdampfen der Flüssigkeit steigt allerdings die Proteinkonzentration im Tropfen, so dass es zur Änderung der Benetzungseigenschaften kommen kann. In übersättigten Protein-Lösungen wird oft eine flüssig-flüssig Phasentrennung (*LLPS*, *liquid-liquid phase separation*) beobachtet [143,144]. Bei LLPS wird die Lösung in Phasen hoher und niedriger Proteinkonzentration getrennt, die nebeneinander existieren. Das typische Erscheinen dieses Phänomens ist in der rechten vergrößerten ESEM-Aufnahme in Abb. 7.4a zu sehen.

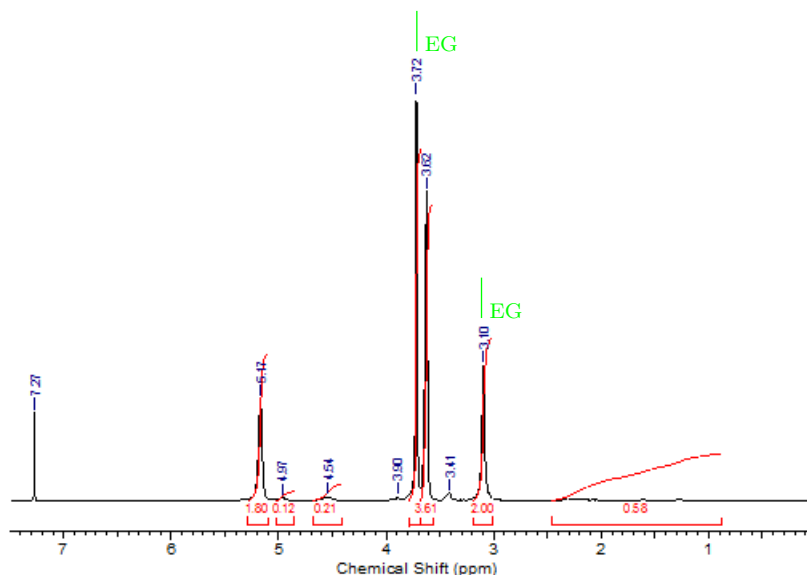


Abb. 7.10: ^1H -NMR-Spektrum des verwendeten Ethylenglykols.

³ Nicht auswertbar mit der vorhandenen Software *DSA3*, *Drop Shape Analyzer DSA100S* von *KRÜSS*

Spannung: Bei den gewählten Abscheidebedingungen kommen die erzeugten Lösungströpfchen aufeinanderfolgend auf dem Substrat an. Diese koaleszieren und bilden auf Glas einen zusammenhängenden Tropfen mit mehreren Satellitentröpfchen. Auf Silizium, wegen eines größeren Abstands d_2 , werden viele Tröpfchen mit zum Rand der abgeschiedenen Fläche hin abnehmender Größe erzeugt. Die vollständige Verdampfung des Lösungsmittels und die Kristallisation erfolgen erst auf dem Substrat. Trotzdem ist die Wirkung der Spannung auf die resultierende Struktur zu erkennen. Das spricht dafür, dass die Nukleation bereits beim Versprühen in der Luft stattfindet. Diese kann durch die Scherkräfte im Strahl (hervorgerufen durch die Tangentialkomponente des elektrischen Feldes) und beim Tröpfchenzerfall ausgelöst worden sein. Da die Strukturgröße mit der steigender Extraktionsspannung abnimmt, spielt dabei die Größe der ankommenden Tröpfchen eine bedeutende Rolle. Bei den hohen GSH-Konzentrationen bewirkt die Erhöhung der Spannung eine stärkere Auffächerung der Lösungsmittelstrahlen auf dem isolierenden Glassubstrat (vgl. Abb. 7.4b), bei welchem die Ladungen nicht neutralisiert werden können. Die durch höhere Spannung stärker geladenen Tröpfchen werden durch abstoßende Coloumbkräfte radial nach außen getrieben.

Substrat: Einen großen Einfluss auf die resultierende Morphologie zeigt das verwendete Substrat. Es werden hier die Morphologien diskutiert, die sich bei den Abscheidungen von EG und GHS002 auf beiden Substraten ergeben. Die EG-Spots auf Glas zeigen lange, schmale, stäbchenartige Strukturen, was auf ein gerichtetes Wachstum mit hoher Anisotropie hindeutet. Die auf dem Si-Substrat erlangten Strukturen sind sehr fein und zeigen im Gegensatz zu den Strukturen auf Glas keine Ausrichtung. Die geringe Strukturgröße ist nicht allein durch die kleineren Tröpfchen infolge des größer gewählten Abstands bei Abscheidungen auf Silizium zu erklären. Das kann aus der Tatsache geschlossen werden, dass bei einem kleineren Abstand $d_2 = 1,6 \mu\text{m}$ ebenso keine Bildung von langen Stäbchen beobachtet werden konnte. Die stark vergrößerte Aufnahme einer der Strukturen einer Probe auf Glas (Abb 7.11) verdeutlicht wie die Bildung von langen Nadeln zustande kommt. Es bilden sich Zonen mit kleinen Nadelchen, die sich dann beim Verdampfen agglomerieren und ausrichten. Die Partikel haben also auf Glas eine genügend hohe Beweglichkeit,

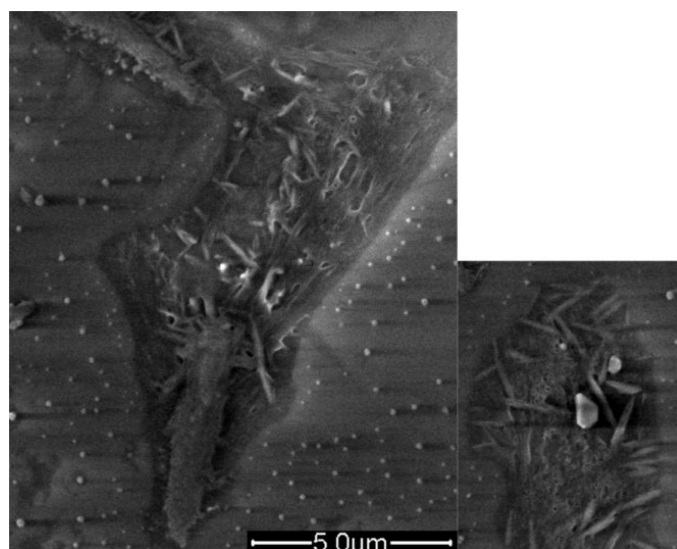


Abb. 7.11: Nadelbildung bei EG-Proben auf Glassubstrat.

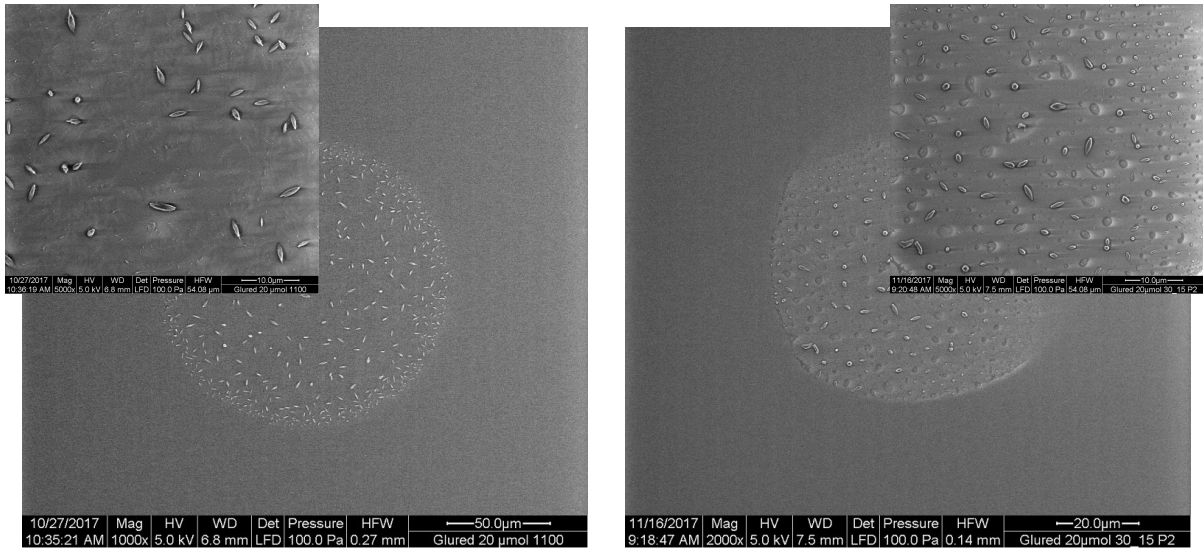
um einen energetisch günstigen Platz einzunehmen. Die LC-PolScope-Aufnahmen zeigen eine einheitliche kristallografische Orientierung innerhalb der gebildeten Nadeln (vgl. Abb. 7.2c und Abb. 7.2d). Die Selbstassemblierung der Nanokristalle durch gerichtete Fusion (engl. *oriented attachment*) zu einem iso-orientierten Kristall gehört zu den nicht klassischen Kristallisationsprozessen. Bei dieser Art der Kristallisation orientieren sich die Partikel so, dass die Fläche der höherenergetischen kristallografischen Ebenen minimiert wird [145]. Ein anderer hier möglicher Kristallisationsprozess ist die Mesokristallbildung, bei der die Einzelbausteine zwar eine gleiche Orientierung besitzen, jedoch nicht zu einem Einkristall fusionieren [145]. Bei der Zugabe von Glutathion werden selbstähnliche Clusterstrukturen gebildet, wobei die Wachstumsrate bei jeder Dimension der Verästelung abnimmt. Anders sieht es beim Si-Substrat aus. Das bei GSH002-Proben auf Si erzeugte Muster ist charakteristisch für die Aggregation bei diffusionsbegrenzten Prozessen (*DLA*, *diffusion-limited aggregation*). Die typische fraktale Morphologie kommt durch die Diffusion der Partikel zu wachsenden Inseln zustande, wo sie beim Zusammenstoß an einer willkürlichen Berührungsstelle haften bleiben [146].

7.3 Abscheidungen mit ES-Chips

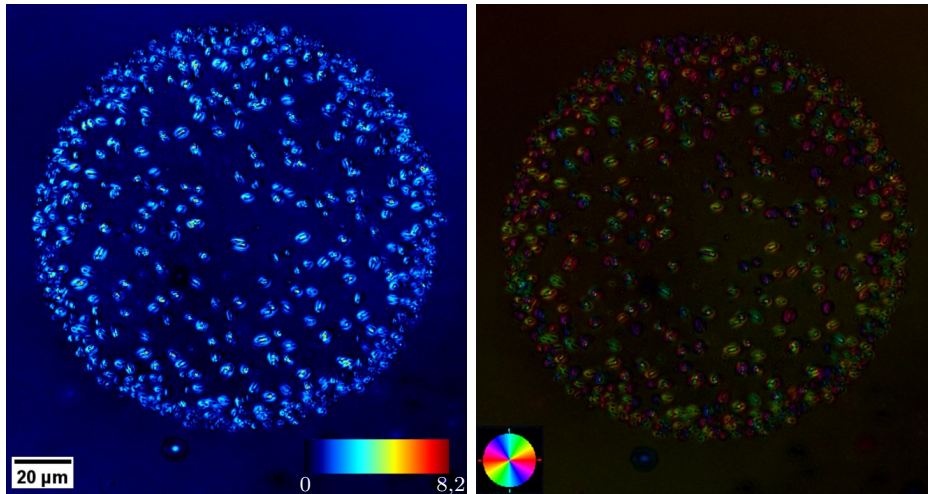
7.3.1 Einzelemitter

Bei den ES-Chips befindet sich die integrierte Extraktionselektrode in einem Abstand von $143\text{ }\mu\text{m}$ zu den Emittern. Die Extraktionsspannung wurde dementsprechend auf 1000 V bzw. 1100 V bei den Chips mit Düseninnenradien von $20\text{ }\mu\text{m}$ und $15\text{ }\mu\text{m}$ reduziert. Bei der gegebenen Geometrie der Extraktionselektrode wurde ein stärkerer Rückfluss der Tröpfchen beobachtet. So wurde der Abstand d_2 auf 1 mm verkürzt. Bei der hier getesteten Lösung handelt es sich um die $20\text{ }\mu\text{M}$ Glutathion-Lösung in EG (GSH002).

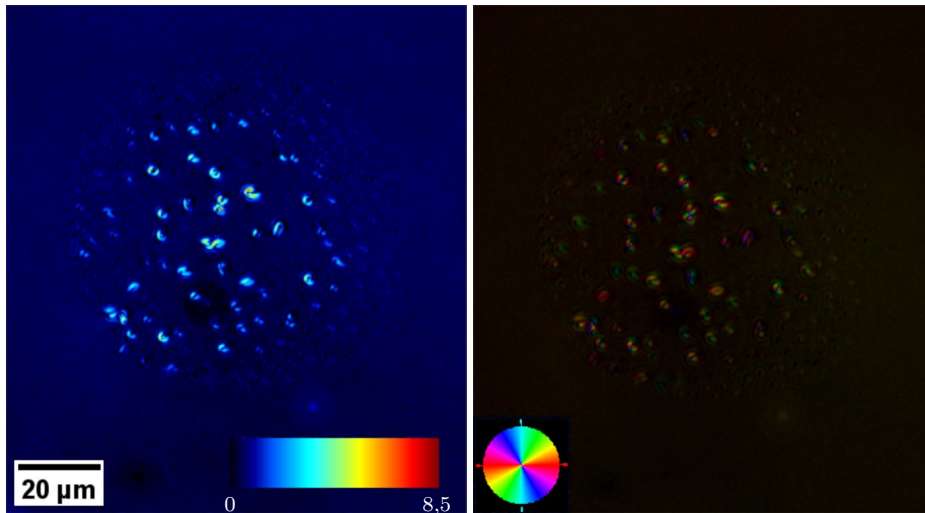
Abb. 7.12 zeigt, dass sich für die beiden Emittergeometrien ähnliche Muster auf Glassubstrat ergeben, allerdings kommt es hier im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Abschnitt 7.2.1.1 zu keiner Bildung von dendritischen Strukturen. Die erzeugten Strukturen weisen die Form eines Kornes auf. Bei Verwendung des ES-Chips mit einem Emitterinnenradius von $20\text{ }\mu\text{m}$ (Abb. 7.12a) beträgt die gemessene Kornlänge $(4,2 \pm 0,6)\text{ }\mu\text{m}$ im Inneren des Spots und nimmt zum Rand hin auf $(1,49 \pm 0,23)\text{ }\mu\text{m}$ ab. Für die Abscheidung mit kleinerem Emitter variiert die Korngröße zwischen $(2,8 \pm 0,4)\text{ }\mu\text{m}$ in der Mitte und $(0,96 \pm 0,17)\text{ }\mu\text{m}$ am Rand (Abb. 7.12b). Es lässt sich eine Beeinflussung der Spotgröße von der verwendeten Emittergeometrie feststellen. Wie in Kapitel 6.2.3 gezeigt wurde, ist die Flussrate stark vom Innenradius des Emitters abhängig. So bewirkt die Reduzierung des Innenradius von $20\text{ }\mu\text{m}$ auf $15\text{ }\mu\text{m}$ bei einer gleichen Abscheidezeit von 10 s eine Schrumpfung des Spotdurchmessers von $(120 \pm 14)\text{ }\mu\text{m}$ auf $(53 \pm 12)\text{ }\mu\text{m}$. Die LC-PolScope-Aufnahmen zeigen für beide Emittergrößen einen ähnlich großen Gangunterschied und einen weiten Bereich an kristallografischen Orientierungsrichtungen (Abb. 7.12c und Abb. 7.12d).



(a) $R_i = 20 \mu\text{m}$, $U_{\text{ext}} = 1000 \text{ V}$. ESEM-Aufnahme mit Vergrößerung der Mitte. (b) $R_i = 15 \mu\text{m}$, $U_{\text{ext}} = 1100 \text{ V}$. ESEM-Aufnahme mit Vergrößerung der Mitte.



(c) $R_i = 20 \mu\text{m}$, $U_{\text{ext}} = 1000 \text{ V}$. LC-PolScope-Aufnahmen des Gangunterschieds (links) und der Orientierung (rechts).



(d) $R_i = 15 \mu\text{m}$, $U_{\text{ext}} = 1100 \text{ V}$. LC-PolScope-Aufnahmen des Gangunterschieds (links) und der Orientierung (rechts).

Abb. 7.12: GSH002-Spots abgeschieden auf Glas unter Verwendung integrierter ES-Chips mit Emitterinnenradien von $20 \mu\text{m}$ (a, c) und $15 \mu\text{m}$ (b, d) bei einer Extraktionsspannung von 1000 V bzw. 1100 V .

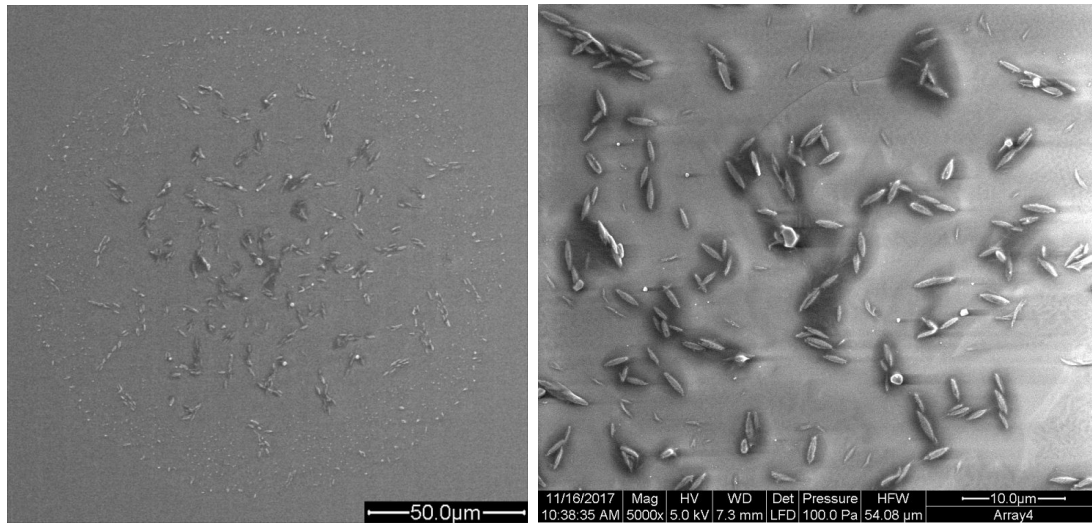
7.3.2 Emitter-Array

Wie in Kapitel 3.1.1 bereits erwähnt, kann bei der ES-Abscheidung der Durchsatz durch die Vervielfachung der Düsen erhöht werden. Ein integrierter Elektrospray-Chip mit einem 2×2 -Array aus Emittlern, die in einem Abstand von $400 \mu\text{m}$ voneinander entfernt sind und einen Innenradius von $15 \mu\text{m}$ besitzen, wird zu diesem Zweck verwendet. Sonst erfolgten die Abscheidungen bei gleichen Bedingungen wie in Abschnitt 7.3.1 für die Einzeldüsen beschrieben.

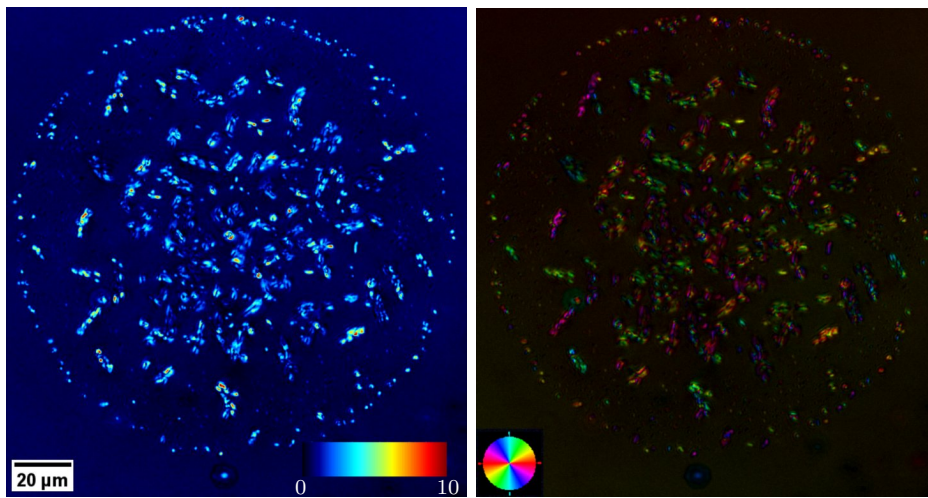
Die Aufnahmen aus Abb. 7.13 zeigen, dass sich bei den verwendeten Parametern ein einzelner zusammenhängender Spot ergibt. Also kommt es zur Überlappung der vier Einzelstrahlen. Beim Vergleich der ESEM-Aufnahmen der GSH002-Spots, die unter Benutzung eines Emitter-Arrays (Abb. 7.13a) und eines Einzelemitters mit der gleichen Emittergeometrie (Abb. 7.12b) erzielt wurden, lässt sich die Zunahme des Spotdurchmessers feststellen. Dieser vergrößert sich von $(53 \pm 12) \mu\text{m}$ auf $(151 \pm 2) \mu\text{m}$. Außerdem kann man deutlich mehr auskristallisiertes Material im Inneren des Spots erkennen. Die erzeugten Strukturen bleiben dabei kornförmig. Deren Größe nimmt von Innen nach Außen von $(3,5 \pm 0,6) \mu\text{m}$ auf $(1,9 \pm 0,4) \mu\text{m}$ ab. Die Körner ordnen sich zum Teil reihenweise zu Domänen gleicher räumlichen Ausrichtung an. In einer Domäne ist auch die kristallografische Orientierung der Körner gleich (vgl. Abb. 7.13b rechts).

Bei der Verringerung des Abstands d_2 auf $100 \mu\text{m}$ kommen die einzelnen Strahlen getrennt am Kollektor bzw. am Substrat an. Abb. 7.14 zeigt die einzelnen Spots, die sich bei einer Abscheidezeit von 2 s auf Silizium- und Glassubstrat ergeben. Man kann durch die uneinheitliche Größe der Spots erkennen (Abb. 7.14a und Abb. 7.14b), dass beim getesteten Chip die einzelnen Emitter unterschiedliche Flüssigkeitsmengen liefern. Die unterschiedlichen Flüssigkeitsmengen beruhen auf den ungleichen Flussraten in einzelnen Emittlern oder auch auf deren unterschiedlichen Startzeiten. Ein Emitter bleibt bei der angelegten Extraktionsspannung von 1100 V gänzlich inaktiv. Sie weisen also unterschiedlich hohe fluidische Widerstände auf. Das zeigt wie empfindlich das ES-System auf Schwankungen im fluidischen Widerstand bzw. auf Geometrieabweichungen (Fertigungstoleranzen) reagiert.

Die vergrößerten ESEM-Aufnahmen zeigen, dass die Morphologie von der Spotgröße bzw. von der Flussrate abhängig ist. Beim größten Spot (Spot 1) auf Glassubstrat, erzeugt vom Emitter mit dem kleinsten fluidischen Widerstand, bilden sich wie bei den Einzelemittlern in Abschnitt 7.3.1 (vgl. Abb. 7.12b) körnige Strukturen, allerdings mit kleineren Abmessungen (Abb. 7.14c). Der kleinere Spot 2 weist dagegen in der Mitte kleine, runde Strukturen auf. Die Spots auf Silizium sind insgesamt großflächiger ausgedehnt, mit in der Mitte konzentriertem Material (vgl. Abb. 7.14d). Die Vergrößerung dieses mittleren Bereichs zeigt eine Agglomeration von Partikeln und die Bildung von verzweigten Strukturen, ähnlich den Ergebnissen aus Abschnitt 7.2.1.2.

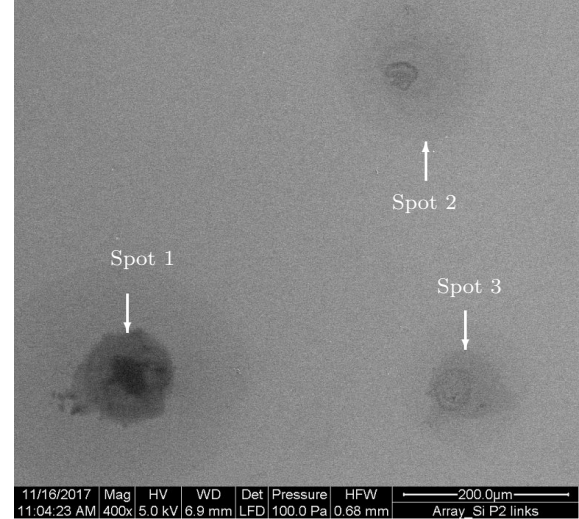
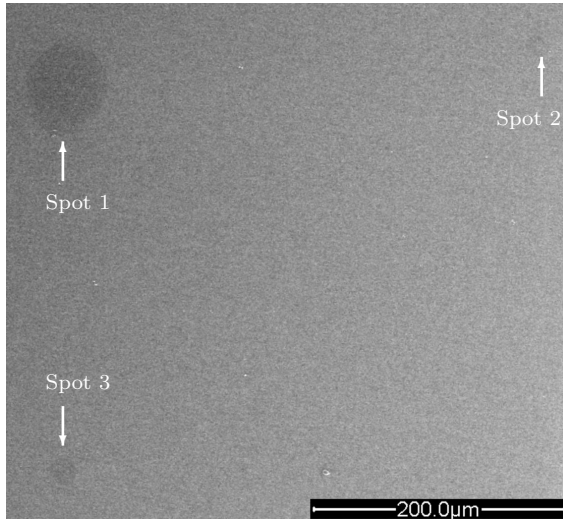


(a) ESEM-Aufnahme mit Vergrößerung der Mitte.



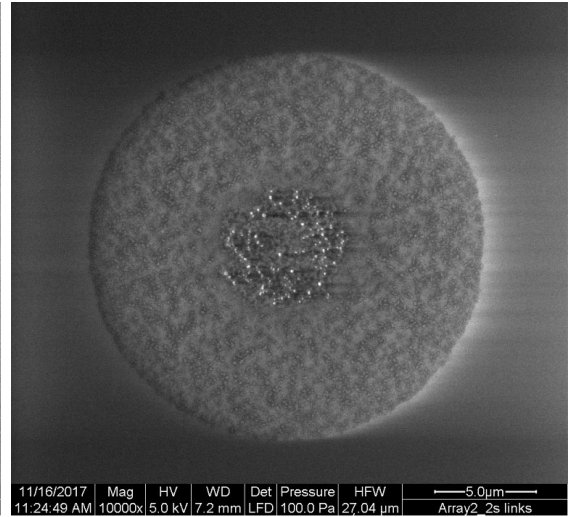
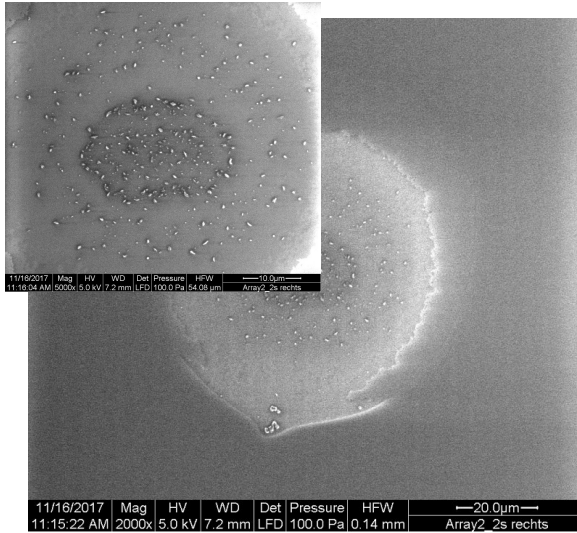
(b) LC-PolScope-Aufnahmen des Gangunterschieds (links) und der Orientierung (rechts).

Abb. 7.13: Zusammenhängender GSH002-Spot abgeschieden auf Glas für eine Abscheidezeit von 10 s unter Verwendung eines integrierten ES-Chips mit 2×2 -Emitter-Array ($d_e = 400 \mu\text{m}$). Die Extraktionsspannung beträgt 1100 V.

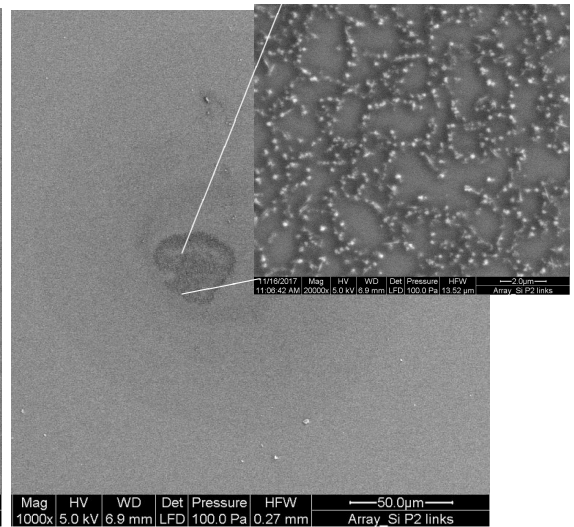
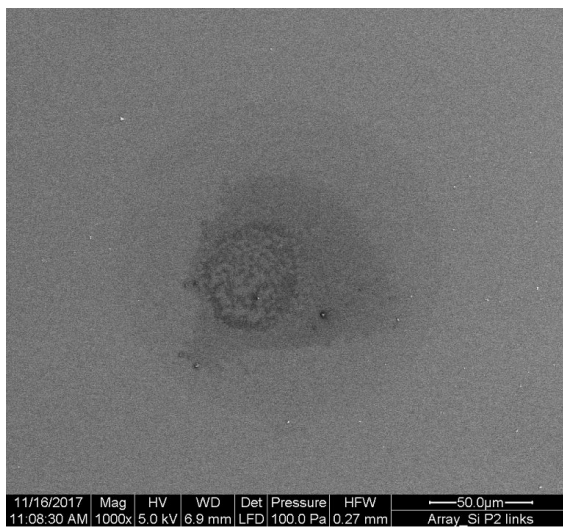


(a) ESEM-Übersichtsaufnahme eines Spot-Arrays auf Glas.

(b) ESEM-Übersichtsaufnahme eines Spot-Arrays auf Silizium.



(c) Vergrößerte Ansicht von Spot 1 (links) und Spot 2 (rechts) auf Glas.



(d) Vergrößerte Ansicht von Spot 3 (links) und Spot 2 (rechts) auf Silizium.

Abb. 7.14: Getrennte GSH002-Spots abgeschieden auf Glas und Silizium für eine Abscheidezeit von 2 s und einen reduzierten Abstand d_2 von 100 µm unter Verwendung eines integrierten ES-Chips mit 2×2 -Emitter-Array ($d_e = 400$ µm). Die Extraktionsspannung beträgt in beiden Fällen 1100 V

7.4 Zusammenfassung

Mit den hergestellten Emitter-Chips und ES-Chips konnten Spots aus Ethylenglykol und Glutathion-Ethylenglykol-Lösung auf Glas abgeschieden werden. Dabei ist die Größe der Spots von der Abscheidezeit und der Flussrate, kontrolliert durch die Extraktionsspannung und durch den Emitterinnenradius, abhängig. Auf Silizium wurde bei einem dreifachen Abstand zwischen der Extraktions- und Kollektorelektrode eine größere Fläche mit Tröpfchen unterschiedlicher Größe bedeckt. Es wurde gezeigt, dass die Morphologie der Spots von der Art des verwendeten Substrats, der GSH-Konzentration in der Lösung und der Extraktionsspannung beeinflusst wird. Bei dem gewählten Lösungsmittel wurde auf beiden Substraten eine Entnetzung bzw. flüssig-flüssig Phasentrennung für die GSH-Konzentrationen von 200 μM und 2 mM beobachtet. Die für eine GSH-Konzentration von 20 μM und bei einer Extraktionsspannung von 2100 V erzeugten Strukturen zeigen einen dendritischen Charakter. Dabei weisen die Agglomerate auf Silizium eine für einen DLA-Prozess charakteristische fraktale Morphologie auf. Auf Glassubstrat kommt es zur Bildung von langen, nadelartigen Kristallen mit einer einheitlichen Orientierung innerhalb der Nadeln. Entlang des Hauptstamms wachsen Nebenäste, von denen zum Teil Nebenäste zweiter Ordnung abzweigen. Als mögliche Kristallisationsarten wurden die gerichtete Fusion oder Mesokristallbildung vermutet. Für genauere Aussagen müssten die Proben einer kristallografischen Untersuchung z. B. mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie oder Raman-Spektroskopie unterzogen werden. Die Erhöhung der Spannung wirkt sich in der Verringerung der Größe von resultierenden Strukturen innerhalb eines Spots aus.

Durch die Verwendung eines ES-Chips mit einem Array aus vier Emittlern ($d_e = 400 \mu\text{m}$) konnte beim gleichen Abstand zwischen der Extraktions- und Kollektorelektrode eine Vergrößerung des Spotdurchmessers und eine höhere Materialkonzentration im Vergleich zum Einzelemitter erreicht werden. Die Reduzierung des Abstands d_2 auf 100 μm resultierte in einer Auftrennung der Strahlen und in einer Abscheidung von einzelnen Spots.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden miniaturisierte Elektrospray-Chips mit integrierter Extraktionselektrode entwickelt. Diese Chips sollen für die Abscheidung von organischen Materialien eingesetzt werden. Der gesamte Entwicklungsprozess umfasste neben der Konzeptionierung und der Optimierung des Chipdesigns die Ausarbeitung des Herstellungsprozesses inklusive der Aufbau- und Verbindungstechnik, die physikalisch-elektrische Charakterisierung sowie die Prüfung der Funktionstauglichkeit der ES-Chips zur Abscheidung von Biomolekülen. Außerdem wurde die Modellierung der ES-Chips mit Hilfe der FEM durchgeführt.

Bei der Konzeptfindung wurde auf die Einfachheit der Umsetzung, auf die Realisierbarkeit von vielfältigen geometrischen Variationen des ES-Chips und auf die Batchprozessierbarkeit geachtet. Letzterer Gesichtspunkt eröffnet die Perspektive einer späteren kostengünstigen Herstellung der Chips, sodass im Sinne des Ausschlusses von Querkontaminationen eigene Chips für jede Flüssigkeitsprobe verwendet werden könnten. Der Chipaufbau besteht aus zwei gebondeten Teilen: der Emitter- und der Extraktionselektroden-Komponente, wobei die Emitter konzentrisch zu den Austrittsöffnungen in der Extraktionselektrode positioniert werden. Die verwendeten Materialien – Silizium als Träger und SU-8 als Düse – sind biokompatibel. Es wurden Chips mit einer oder mehreren zu einem Array angeordneten Düsen in zwei unterschiedlichen Designs (Anfangsdesign in Gestalt einer einfachen Kapillare und optimiertes Design mit einem zusätzlichen oberen Ring) mit verschiedenen geometrischen Variationen realisiert (Höhe, Innenradius, Außenradius und Wandstärke des Emitters sowie Emitterabstand).

Bei der Modellierung der ES-Chips wurde die numerische Bestimmung der elektrostatischen Felder mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode mit analytischen Berechnungen kombiniert. Die verwendete Methodik erlaubt eine Abschätzung der zum Einsetzen des Sprühvorgangs benötigten Spannung für Geometrien, bei denen die rein analytische Lösung durch den Substrateinfluss oder die Zusammenschaltung von vielfachen Emittlern erschwert ist. Die Berechnungen der Start-Spannungen in Abhängigkeit von vielfältigen Geometrieparametern zeigen qualitativ eine gute Übereinstimmung mit experimentell erzielten Ergebnissen. Außerdem wurde gezeigt, dass durch die Optimierung des Modells der Flüssigkeitsoberfläche, indem man die Veränderung des Meniskus von einer sphärischen zu einer konischen Form im Verlaufe der ES-Bildung berücksichtigt, die Simulation auch quantitativ eine gute Abschätzung der Start-Spannung liefert. Der Einfluss von physikalischen Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeit auf die Form des Taylor-Kegels und des emittierten Strahls wurde in einer transienten Studie der Zwei-Phasen-Strömung simuliert.

Die Herstellung der beiden Komponenten der ES-Chips erfolgte mit den etablierten Fertigungstechnologien der Mikrosystemtechnik. Der gesamte Fertigungsprozess besteht aus der fotolithografischen Übertragung des jeweiligen Maskendesigns auf einen Siliziumwafer, dessen Strukturierung durch Nass- und Trockenätzverfahren sowie der fotolithografischen Strukturierung des SU-8-Lacks zur Erzeugung von Emittern bzw. der auch als Abstandhalter fungierenden Adhäsionsschicht. Die Extraktionselektroden-Wafer wurden vor dem Zusammenfügen der beiden Komponenten rückseitig mit Gold besputtert. Bei der Prozessierung von SU-8-Kapillaren waren vor allem in Hinblick auf die Belichtungs-dosis Optimierungsschritte notwendig, um mechanisch stabile, dimensionsgenaue Strukturen mit senkrechten Wänden zu erreichen. Als Resultat konnten komplexere SU-8-Emitter mit Multischichtaufbau einfach hergestellt werden. Für das Zusammenfügen der Emitter-Wafer und der Extraktionselektroden-Wafer wurde das adhäsive Bondverfahren mit SU-8 als adhäsive Zwischenschicht verwendet. Die Wahl der optimalen Bondparameter aus verschiedenen Parametersätzen wurde anhand von Pull-Test-Ergebnissen getroffen, um einen zuverlässigen Bond zu erzielen. Weiterhin wurde eine Adaptervorrichtung entwickelt und mittels 3D-Druckens gefertigt, welche eine einfache Austauschbarkeit der Chips erlaubt und diese mit fluidischen und elektrischen Anschlüssen versorgt.

Neben den ES-Chips mit integrierter Elektrode wurden auch einfache Emitter-Chips mit extern angebrachten Extraktionselektroden mit Ethylenglykol (EG) als Testflüssigkeit untersucht. Dies hatte den Vorteil, dass außer den geometrischen Einflussgrößen des Emitters zusätzliche Parameter wie der Elektrodenabstand und die Größe der Öffnung in der Extraktionselektrode in die geometrieabhängige Untersuchung der Start-Spannung mit einbezogen werden konnten. Bei diesen Untersuchungen wurden Emitter beider Varianten verwendet. Es wurde gezeigt, dass durch die Gestaltung der SU-8-Emitter in Form von einer Kapillare mit einem zusätzlichen oberen Ring die Benetzung der Kapillare kontrolliert werden kann und damit die Gefahr der Überflutung reduziert wird. Ein weiterer Einflussfaktor auf die Start-Spannung ist der Vordruck, mit welchem die Flüssigkeit in die Kapillare befördert wird, bzw. die Flussrate. Es zeigte sich hier eine linear fallende Abhängigkeit vom eingestellten hydrostatischen Druck. Der Vordruck wirkt sich außerdem auf das Hystereseverhalten des stabilen Cone-Jet-Betriebs aus. Die Hystereseschleife wird mit steigendem Vordruck breiter. Weiterhin wurden Untersuchungen zur Flussrate unternommen, die sich während des Sprühvorgangs einstellt. Ein linearer Zusammenhang zwischen der Flussrate und der Extraktionsspannung mit starkem Einfluss des Emitterinnenradius auf die Steigung der Geraden wurde festgestellt, was im Einklang mit den Untersuchungen an konventionellen Elektrospray-Systemen aus der Literatur steht. Da dasselbe Verhalten der Flussrate in Abhängigkeit vom Vordruck beobachtet wurde, wird auf ein Strömungsverhalten gemäß dem Hagen-Poiseuille-Gesetz in der Kapillare geschlossen.

Für die Abscheidetests mit biologischen Molekülen wurde das Tripeptid Glutathion in seiner reduzierten Form (GSH) in geringen Konzentrationen dem Ethylenglykol beigemischt. Die Untersuchungen zeigten, dass mit den entwickelten Chips sowohl elektrisch leitende als auch isolierende Substrate beschichtet werden können. Bei den isolierenden Materialien besteht allerdings wegen der Ladungsanreicherung am Substrat ein hoher Rückfluss zur Rückseite der Extraktionselektrode, was zu einem Materialverlust führt. Die Morphologie der erzeugten GSH-EG-Spots variierte von dendritischen Nadelstrukturen auf Glas und feinen Eisblumen auf Silizium für eine geringe GSH-Konzentration von 20 μM

bis zu formlosen Filmen mit entnetzenden Bereichen für Konzentrationen von 200 μM und 2 mM auf beiden Substraten. Ein weiterer Einflussfaktor bei der Strukturbildung ist die Spannung, die sich vor allem auf die Strukturgröße auswirkt. Durch die Verwendung von Emitter-Arrays konnte nicht nur die Fläche des beschichteten Bereichs vergrößert werden, sondern auch die Materialkonzentration in den Spots erhöht werden. Es wurde gezeigt, dass je nach Einstellung des Abstands zwischen der Extraktionselektrode und der Kollektorelektrode der Auftreffbereich der einzelnen Strahlen überlappend und getrennt gestaltet werden kann. Dadurch lassen sich je nach Bedarf größere zusammenhängende Spots oder mehrere einzelne kleinere Spots erzeugen.

8.2 Ausblick

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen weisen die prinzipielle Durchführbarkeit von Abscheidungen mit den entwickelten ES-Chips nach. Neben den in dieser Arbeit betrachteten Kontrollparametern des ESD-Prozesses können weitere Einflussfaktoren untersucht werden, wie die Flussrate, der Abstand und die Potentialdifferenz zwischen der Extraktions- und der Kollektorelektrode. Letzterer sollte die kinetische Energie der generierten geladenen Tröpfchen erhöhen und deren Rückfluss verhindern bzw. reduzieren. Desweiteren sind die Ergebnisse einer „trockenen“ Abscheidung von Interesse. Dazu muss ein geeignetes Lösungsmittel mit einem höheren Dampfdruck verwendet werden oder die Abscheidungen im Vakuum durchgeführt werden. Durch die Verwendung einer mit Temperatur- und Feuchtigkeitsregelung sowie Schutzgaseinleitung ausgestatteten Abscheidekammer kann für reproduzierbare Umgebungsbedingungen gesorgt werden.

Es wurde bereits gezeigt, dass durch die Verwendung von Emitter-Arrays bei der geeigneten Wahl des Abstands zwischen der Extraktions- und der Kollektorelektrode sich einzelne nicht überlappende Spots erzeugen lassen. Nähere Untersuchungen dieser Funktion sind von besonderem Interesse, um die Möglichkeit des Einsatzes von ES-Chips für die Herstellung von Mikroarrays zu prüfen. Mit dieser Methode könnten einfach gleichzeitig mehrere Spots ohne zusätzliche Maskierung gedruckt werden. Um gleiche Spots herstellen zu können, sind für diese Anwendung strenge Fertigungstoleranzen aufzustellen, da die Größe der Spots stark vom fluidischen Widerstand der verwendeten Emitter abhängt. Weiterhin sollte die Gestaltung der Extraktionselektrode optimiert werden. Dadurch, dass auf der metallisierten Rückseite eine KOH-geätzte Kavität vorhanden ist, werden zum einen die Trajektorien der geladenen Tröpfchen beeinflusst. Zum anderen kann das Substrat nicht beliebig nah an die Austrittsöffnungen in der Extraktionselektrode gebracht werden.

Das gleiche Konzept kann durch die Integration einer weiteren Beschleunigungselektrode zur Realisierung von Kolloid-Antrieben angewendet werden. Allerdings muss hier genau überprüft werden, ob SU-8 den harschen Bedingungen im Weltall, wie starken Vibrationen, Temperaturschwankungen, Radiation usw. standhalten kann.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Zeleny: “The electrical discharge from liquid points and hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces”, *Physical Review*, 3(2) S. 69–91, 1914. doi: 10.1103/PhysRev.3.69.
- [2] G. I. Taylor: “Disintegration of water drops in an electric field”, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 280(1382), S. 383–397, 1964. doi: 10.1098/rspa.1964.0151.
- [3] A. Jaworek: “Electrospray droplet sources for thin film deposition”, *Journal of Materials Science*, 42(1), S. 266–297, 2007. doi: 10.1007/s10853-006-0842-9.
- [4] V. N. Morozov: “Electrospray deposition of biomolecules”, *Advances in biochemical engineering/biotechnology*, 119, S. 115–162, 2009. doi: 10.1007/10_2008_44.
- [5] M. Yamashita und J. B. Fenn: “Electrospray ion source. another variation on the free-jet theme”, *Journal of Physical Chemistry*, 88(20), S. 4451–4459, 1984. doi: 10.1021/j150664a002.
- [6] V. N. Morozov und T. Y. Morozova: “Electrospray deposition as a method for mass fabrication of mono- and multicomponent microarrays of biological and biologically active substances”, *Analytical Chemistry*, 71(15), S. 3110–3117, 1999. doi: 10.1021/ac981412h.
- [7] R. Moerman, J. Frank, J. C. M. Marijnissen, T. G. M. Schalkhammer und G. W. K. van Dedem: “Miniaturized electrospraying as a technique for the production of microarrays of reproducible micrometer-sized protein spots”, *Analytical Chemistry*, 73(10), S. 2183–2189, 2001. doi: 10.1021/ac001041g.
- [8] I. Uematsu, H. Matsumoto, K. Morota, M. Minagawa, A. Tanioka, Y. Yamagata und K. Inoue: “Surface morphology and biological activity of protein thin films produced by electrospray deposition”, *Journal of colloid and interface science*, 269(2), S. 336–340, 2004. doi: 10.1016/j.jcis.2003.08.069.
- [9] D. P. H. Smith: “The Electrohydrodynamic Atomization of Liquids”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, IA-22(3), S. 527–535, 1986. doi: 10.1109/TIA.1986.4504754.
- [10] R. B. Cole (Hrsg.): *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation, and Applications*. New York: Wiley-Interscience, 1997. ISBN: 0471145645.
- [11] K. Tang und A. Gomez: “Generation by electrospray of monodisperse water droplets for targeted drug delivery by inhalation”, *Journal of Aerosol Science*, 25(6), S. 1237–1249, 1994. doi: 10.1016/0021-8502(94)90212-7.

- [12] A. R. Jones und K. C. Thong: “The production of charged monodisperse fuel droplets by electrical dispersion”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4(8), S. 1159–1166, 1971. doi: 10.1088/0022-3727/4/8/316.
- [13] M. Cloupeau und B. Prunet-Foch: “Electrohydrodynamic spraying functioning modes: A critical review”, *Journal of Aerosol Science*, 25(6), S. 1021–1036, 1994. doi: 10.1016/0021-8502(94)90199-6.
- [14] A. Jaworek und A. Krupa: “Classification of the modes of EHD spraying”, *Journal of Aerosol Science*, 30(7), S. 873–893, 1999. doi: 10.1016/S0021-8502(98)00787-3.
- [15] J. Fernández de la Mora: “The effect of charge emission from electrified liquid cones”, *Journal of Fluid Mechanics*, 243(1), S. 561–574, 1992. doi: 10.1017/S0022112092002829.
- [16] A. Ramos und A. Castellanos: “Conical points in liquid-liquid interfaces subjected to electric fields”, *Physics Letters A*, 184(3), S. 268–272, 1994. doi: 10.1016/0375-9601(94)90387-5.
- [17] J. Fernández de la Mora: “The Fluid Dynamics of Taylor Cones”, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 39(1), S. 217–243, 2007. doi: 10.1146/annurev.fluid.39.050905.110159.
- [18] A. M. Gañán-Calvo, J. Dávila und A. Barrero: “CURRENT AND DROPLET SIZE IN THE ELECTROSPRAYING OF LIQUIDS. SCALING LAWS”, *Journal of Aerosol Science*, 28(2), S. 249–275, 1997. doi: 10.1016/S0021-8502(96)00433-8.
- [19] D. W. Horning und C. D. Hendricks: “Study of an electrically driven jet”, *Journal of Applied Physics*, 50(4), S. 2614–2617, 1979. doi: 10.1063/1.326269.
- [20] M. Martínez-Sánchez, *Space propulsion*. Vorlesugsskript, MIT, Cambridge, MA, 2004. <http://hdl.handle.net/1721.1/100855> (eingesehen am 11.02.2017).
- [21] P. Moon und D. E. Spencer: *Field Theory Handbook: Including Coordinate Systems, Differential Equations and Their Solutions*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2. Auflage, 1988. ISBN: 978-3-642-83243-7.
- [22] H. D. Beckey, H. Krone und F. W. Roellgen: “Comparison of tips, thin wires and sharp metal edges as emitters for field ionization mass spectrometry”, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1(2), S. 118–120, 1968. doi: 10.1088/0022-3735/1/2/308.
- [23] J. B. Fenn: “Elektrospray: Molekulare Elefanten lernen das Fliegen (Nobel-Vortrag)”, *Angewandte Chemie*, 115(33), S. 3999–4024, 2003. doi: 10.1002/ange.200300605.
- [24] T. C. Rohner, N. Lion und H. H. Girault: “Electrochemical and theoretical aspects of electrospray ionisation”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(12), S. 3056–3068, 2004. doi: 10.1039/b316836k.

-
- [25] J. V. Iribarne und B. A. Thomson: “On the evaporation of small ions from charged droplets”, *The Journal of Chemical Physics*, 64(6), S. 2287–2294, 1976. doi: 10.1063/1.432536.
- [26] B. A. Thomson und J. V. Iribarne: “Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure”, *The Journal of Chemical Physics*, 71(11), S. 4451–4463, 1979. doi: 10.1063/1.438198.
- [27] J. Fernández de la Mora und I. G. Loscertales: “Current emitted by highly conducting taylor cones”, *Journal of Fluid Mechanics*, 260, S. 155–184, 1994. doi: 10.1017/S0022112094003472.
- [28] M. S. Wilm und M. Mann: “Electrospray and Taylor-Cone theory, Dole’s beam of macromolecules at last?”, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 136(2-3), S. 167–180, 1994. doi: 10.1016/0168-1176(94)04024-9.
- [29] G. L. R. Mair: “Theoretical determination of current-voltage curves for liquid metal ion sources”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 17(11), S. 2323–2330, 1984. doi: 10.1088/0022-3727/17/11/019.
- [30] S. K. Mitra und S. Chakraborty (Hrsgg.): *Microfluidics And Nanofluidics Handbook: Fabrication, Implementation And Applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012. ISBN: 9781283350020.
- [31] T. Sikanen, S. Tuomikoski, R. A. Ketola, R. Kostiainen, S. Franssila und T. Kotiaho: “Characterization of SU-8 for electrokinetic microfluidic applications”, *Lab on a Chip*, 5(8), S. 888–896, 2005. doi: 10.1039/b503016a.
- [32] F. J. Blanco, M. Agirregabiria, M. Tijero, J. Berganzo, J. Garcia, M. Arroyo, J. M. Ruano, I. Aramburu und K. Mayora: “Novel low-temperature CMOS-compatible full-wafer-bonding process for the fabrication of 3D embedded microchannels using SU-8”, *Proc. SPIE 5276, Device and Process Technologies for MEMS, Microelectronics, and Photonics III*, S. 131, 2004. doi: 10.1117/12.522287.
- [33] F. J. Blanco, M. Agirregabiria, J. Garcia, J. Berganzo, M. Tijero, M. T. Arroyo, J. M. Ruano, I. Aramburu und K. Mayora: “Novel three-dimensional embedded SU-8 microchannels fabricated using a low temperature full wafer adhesive bonding”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14(7), S. 1047–1056, 2004. doi: 10.1088/0960-1317/14/7/027.
- [34] S. Tuomikoski, T. Sikanen, R. A. Ketola, R. Kostiainen, T. Kotiaho und S. Franssila: “Fabrication of enclosed SU-8 tips for electrospray ionization-mass spectrometry”, *Electrophoresis*, 26(24), S. 4691–4702, 2005. doi: 10.1002/elps.200500475.
- [35] R. J. Jackman, T. M. Floyd, R. Ghodssi, M. A. Schmidt und K. F. Jensen: “Microfluidic systems with on-line UV detection fabricated in photodefinable epoxy”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11(3), S. 263–269, 2001. doi: 10.1088/0960-1317/11/3/316.

- [36] S. Li, C. B. Freidhoff, R. M. Young und R. Ghodssi: “Fabrication of micronozzles using low-temperature wafer-level bonding with SU-8”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13(5), S. 732–738, 2003. doi: 10.1088/0960-1317/13/5/328.
- [37] J. Steigert, O. Brett, C. Müller, M. Strasser, N. Wangler, H. Reinecke, M. Daub und R. Zengerle: “A versatile and flexible low-temperature full-wafer bonding process of monolithic 3D microfluidic structures in SU-8”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18(9), S. 095013, 2008. doi: 10.1088/0960-1317/18/9/095013.
- [38] P. Abgrall, V. Conedera, H. Camon, A.-M. Gue und N.-T. Nguyen: “SU-8 as a structural material for labs-on-chips and microelectromechanical systems”, *Electrophoresis*, 28(24), S. 4539–4551, 2007. doi: 10.1002/elps.200700333.
- [39] D. Sameoto, S.-H. Tsang, I. G. Foulds, S.-W. Lee und M. Parameswaran: “Control of the out-of-plane curvature in SU-8 compliant microstructures by exposure dose and baking times”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17(5), S. 1093–1098, 2007. doi: 10.1088/0960-1317/17/5/032.
- [40] I. Roch, P. Bidaud, D. Collard und L. Buchaillot: “Fabrication and characterization of an SU-8 gripper actuated by a shape memory alloy thin film”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13(2), S. 330–336, 2003.
- [41] N.-T. Nguyen, S.-S. Ho und C. L.-N. Low: “A polymeric microgripper with integrated thermal actuators”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14(7), S. 969–974, 2004. doi: 10.1088/0960-1317/14/7/018.
- [42] B. Bilenberg, T. Nielsen, B. Clausen und A. Kristensen: “PMMA to SU-8 bonding for polymer based lab-on-a-chip systems with integrated optics”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14(6), S. 814–818, 2004. doi: 10.1088/0960-1317/14/6/008.
- [43] M. Nordström, D. A. Zauner, A. Boisen und J. Hübner: “Single-mode waveguides with SU-8 polymer core and cladding for MOEMS applications”, *Journal of Light-wave Technology*, 25(5), S. 1284–1289, 2007. doi: 10.1109/JLT.2007.893902.
- [44] J. Kouba, R. Engelke, M. Bednarzik, G. Ahrens, H.-U. Scheunemann, G. Gruetzner, B. Loechel, H. Miller und D. Haase: “SU-8: Promising resist for advanced direct LIGA applications for high aspect ratio mechanical microparts”, *Microsystem Technologies*, 13(3-4), S. 311–317, 2006. doi: 10.1007/s00542-006-0178-z.
- [45] S. Arscott: “SU-8 as a material for lab-on-a-chip-based mass spectrometry”, *Lab on a Chip*, 14(19), S. 3668–3689, 2014. doi: 10.1039/c4lc00617h.
- [46] S. Globisch (Hrsg.): *Lehrbuch Mikrotechnologie für Ausbildung, Studium und Weiterbildung*. München: Fachbuchverlag Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, 2011. ISBN: 978-3-446-42560-6.
- [47] M. J. Madou: *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2. Auflage, 2002. ISBN: 0-8493-0826-7.

-
- [48] A. del Campo und C. Greiner: "SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17(6), S. R81–R95, 2007. doi: 10.1088/0960-1317/17/6/R01.
- [49] W. Menz, J. Mohr und O. Paul: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. Hoboken, NJ: Wiley-VCH, 3. Auflage, 2012. ISBN: 978-3-527-30536-0.
- [50] MicroChem Corp.: *SU-8 3000 permanent epoxy negative photoresist – Datenblatt*. [http://www.microchem.com/pdf/SU-8 3000 Data Sheet.pdf](http://www.microchem.com/pdf/SU-8%203000%20Data%20Sheet.pdf) (eingesehen am 24.01.2018).
- [51] J. D. Williams und W. Wang: "Study on the postbaking process and the effects on UV lithography of high aspect ratio SU-8 microstructures", *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS and MOEMS*, 3(4), S. 563, 2004. doi: 10.1117/1.1792650.
- [52] R. Yang und W. Wang: "A numerical and experimental study on gap compensation and wavelength selection in UV-lithography of ultra-high aspect ratio SU-8 microstructures", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 110(2), S. 279–288, 2005. doi: 10.1016/j.snb.2005.02.006.
- [53] J. Liu, B. Cai, J. Zhu, G. Ding, X. Zhao, C. Yang und D. Chen: "Process research of high aspect ratio microstructure using SU-8 resist", *Microsystem Technologies*, 10(4), S. 265–268, 2004. doi: 10.1007/s00542-002-0242-2.
- [54] M. Shaw, D. Nawrocki, R. Hurditch und D. Johnson: "Improving the process capability of SU-8", *Microsystem Technologies*, 10(1), S. 1–6, 2003. doi: 10.1007/s00542-002-0216-4.
- [55] MicroChem Corp.: *SU-8 Resists – FAQs*. http://www.microchem.com/su_eight_faq.htm. (eingesehen am 24.01.2018).
- [56] Y. Wang, J.-H. Pai, H.-H. Lai, C. E. Sims, M. Bachman, G. P. Li und N. L. Allbritton: "Surface graft polymerization of SU-8 for bio-MEMS applications", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17(7), S. 1371–1380, 2007. doi: 10.1088/0960-1317/17/7/020.
- [57] MicroChem Corp.: *SU-8 permanent photoresists – Materialeigenschaften*. <http://www.microchem.com/pdf/SU-8-table-of-properties.pdf>. (eingesehen am 24.01.2018).
- [58] J. Melai, C. Salm, S. Smits, J. Visschers und J. Schmitz: "The electrical conduction and dielectric strength of SU-8", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(6), S. 065012, 2009. doi: /10.1088/0960-1317/19/6/065012.
- [59] R.-H. Chen und C.-M. Cheng: "Spin coating properties of SU-8 thick-layer photoresist", *Proc. SPIE 4345, Advances in Resist Technology and Processing XVIII*, S. 494, 2001. doi: 10.1117/12.436881.

-
- [60] M. Agirregabiria, F. J. Blanco, J. Berganzo, M. T. Arroyo, A. Fullaondo, K. Mayora und J. M. Ruano-López, “Fabrication of SU-8 multilayer microstructures based on successive CMOS compatible adhesive bonding and releasing steps”, *Lab on a Chip*, 5(5), S. 545–552, 2005. doi: 10.1039/b500519a.
- [61] Gersteltec Sarl.: *GM1060 – Technisches Datenblatt*. <http://www.gersteltec.ch/userfiles/1197841378.pdf>, 2005. (eingesehen am 11.02.2017).
- [62] S. Moon und J. Kim: “Chemistry of photolithographic imaging materials based on the chemical amplification concept”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 8(4), S. 157–173, 2007. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.001.
- [63] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke und B. Strehmel: *Lehrbuch der Lacktechnologie*. Farbe und Lack Bibliothek, Hannover: Vincentz Network, 2016. ISBN: 3-86630-619-9.
- [64] Jörg Mick: *Interferenzlithographie mit hochaufbauenden Resistsystemen*. Doktorarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Fakultät für Angewandte Wissenschaften, Freiburg, Dezember 2005.
- [65] S. Keller, G. Blagoi, M. Lillemose, D. Haeffiger und A. Boisen: “Processing of thin SU-8 films”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18(12), S. 125020, 2008. doi: 10.1088/0960-1317/18/12/125020.
- [66] F. Reuther, K. Pfeiffer, M. Fink, G. Gruetzner, H. Schulz, H.-C. Scheer, F. Gaboriau und C. Cardinaud: “Mix and match of nanoimprint and UV lithography”, Proc. SPIE 4343, Emerging Lithographic Technologies V, S. 802–809, 2001. doi: 10.1117/12.436708.
- [67] M. Alonso und E. J. Finn, *Physik*. München: Oldenbourg, 3. Auflage, 2000. ISBN: 3486253271.
- [68] D. B. Murphy und M. W. Davidson: *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*. Hoboken, NJ: Wiley-Blackwell, 2. Auflage, 2013. ISBN: 9780471692140.
- [69] R. Oldenbourg: “Polarized light microscopy: principles and practice”, *Cold Spring Harbor Protocols*, vol. 2013, 11, S. 1023–1036, 2013. doi: 10.1101/pdb.top078600.
- [70] S. Inoué: “Introduction to biological polarization microscopy: Part 2.” Molecular Expressions: Optical Microscopy Primer. <https://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/polarized/biologicalparttwo.html>, 2015. (eingesehen am 25.01.2018)
- [71] D. J. Stokes: *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. RMS - Royal Microscopical Society, Chichester, UK: Wiley, 2008. ISBN: 9780470065402.
- [72] R. Rizzieri, F. S. Baker und A. M. Donald: “A study of the large strain deformation and failure behaviour of mixed biopolymer gels via in situ ESEM”, *Polymer*, 44(19), S. 5927–5935, 2003. doi: 10.1016/S0032-3861(03)00543-3.

-
- [73] I. Wako, T. Chokan, D. Takagi, S. Chiashi und Y. Homma: “Direct observation of single-walled carbon nanotube growth processes on SiO₂ substrate by in situ scanning electron microscopy”, *Chemical Physics Letters*, 449(4-6), S. 309–313, 2007. doi: 10.1016/j.cplett.2007.10.082.
- [74] F. Zimmermann, M. Ebert, A. Worringer, L. Schütz und S. Weinbruch: “Environmental scanning electron microscopy (ESEM) as a new technique to determine the ice nucleation capability of individual atmospheric aerosol particles”, *Atmospheric Environment*, 41(37), S. 8219–8227, 2007. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.06.023.
- [75] J. E. McGregor und A. M. Donald: “ESEM imaging of dynamic biological processes: the closure of stomatal pores”, *Journal of microscopy*, 239(2), S. 135–141, 2010. doi: 10.1111/j.1365-2818.2009.03351.x.
- [76] N. A. Stelmashenko, J. P. Craven, A. M. Donald, E. M. Terentjev und B. L. Thiel: “Topographic contrast of partially wetting water droplets in environmental scanning electron microscopy”, *Journal of microscopy*, 204(2), S. 172–183, 2001. doi: 10.1046/j.1365-2818.2001.00953.x.
- [77] D. N. Madsen, K. Mølhave, R. Mateiu, A. M. Rasmussen, M. Brorson, C. J. H. Jacobsen und P. Bøggild: “Soldering of Nanotubes onto Microelectrodes”, *Nano Letters*, 3(1), S. 47–49, 2003. doi: 10.1021/nl0257972.
- [78] G. Holzmann, H.-J. Dreyer und H. Faiss: *Technische Mechanik 3: Festigkeitslehre*. Stuttgart: Teubner, 8. Auflage, 2002. ISBN: 3519265222.
- [79] J. H. Gross: *Massenspektrometrie – ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. doi: 10.1007/978-3-8274-2981-0.
- [80] J. Mueller: “Thruster options for microspacecraft – A review and evaluation of existing hardware and emerging technologies”, AIAA 97-3058, *33. Joint Propulsion Conference and Exhibit*, (Seattle, WA), 1997. doi: 10.2514/6.1997-3058.
- [81] J. K. Ziemer, M. Gamero-Castano, V. Hruby, D. Spence, N. Demmons, R. McCormick und T. Roy: “Colloid micro-Newton thruster development for the ST7-DRS and LISA missions”, AIAA 2005-4265, *41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, (Tuscon, AZ), 2005. doi: 10.2514/6.2005-4265.
- [82] R. Krpoun, M. Räber und H. R. Shea: “Microfabrication and test of an integrated colloid thruster”, *IEEE 21. International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, (Tuscon, AZ), S. 964–967, 2008. doi: 10.1109/MEMSYS.2008.4443818.
- [83] Busek Co. Inc.: *BET-1mN Busek Electrospray Thruster – Datenblatt.* http://www.busek.com/index_html_files/70008500%20BET-1mN%20Data%20Sheet%20RevH.pdf. (eingesehen am 25.01.2018).
- [84] J. K. Ziemer, T. Randolph, V. Hruby, D. Spence, N. Demmons, T. Roy, W. Connolly, E. Ehrbar, J. Zwahlen und R. Martin: “Colloid Microthrust Propulsion for the Space Technology 7 (ST7) and LISA Missions”, 873(1), S. 548–555, 2006.

-
- [85] V. Hruby, M. Gamero-Castaño, P. Falkos und S. Shenoy: “Micro Newton Colloid Thruster System Development”, IEPC-01-281, *27. International Electric Propulsion Conference*, (Pasadena, CA), 2001.
- [86] E. Messerschmid und S. Fasoulas: *Raumfahrtsysteme: Eine Einführung mit Übungen und Lösungen*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 4. Auflage, 2011. ISBN: 978-3-642-12816-5.
- [87] M. Gamero-Castaño und V. Hruby: “Electrospray as a Source of Nanoparticles for Efficient Colloid Thrusters”, *Journal of Propulsion and Power*, 17(5), S. 977–987, 2001. doi: 10.2514/2.5858.
- [88] ESA: *LISA-Mission*. <http://sci.esa.int/lisa/59250-europe-s-search-for-gravitational-waves/>. (eingesehen am 25.01.2018).
- [89] I. Cotte-Rodriguez, Z. Takats, N. Talaty, H. Chen und R. G. Cooks: “Desorption Electrospray Ionization of Explosives on Surfaces: Sensitivity and Selectivity Enhancement by Reactive Desorption Electrospray Ionization”, *Analytical Chemistry*, 77(21), S. 6755–6764, 2005. doi: 10.1021/ac050995.
- [90] D. Calligaris, D. Caragacianu, X. Liu, I. Norton, C. J. Thompson, A. L. Richardson, M. Golshan, M. L. Easterling, S. Santagata, D. A. Dillon, F. A. Jolesz und N. Y. R. Agar: “Application of desorption electrospray ionization mass spectrometry imaging in breast cancer margin analysis”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(42), S. 15184–15189, 2014. doi: 10.1073/pnas.1408129111.
- [91] A. Gomez: “The electrospray and its application to targeted drug inhalation”, *Respiratory Care*, 47(12), S. 1419–1431, 2002.
- [92] A. Jaworek, A. Sobczyk, A. Krupa, M. Lackowski und T. Czech: “Electrostatic deposition of nanothin films on metal substrate”, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, 57(1), S. 63–70, 2009. doi: 10.2478/v10175-010-0106-3.
- [93] W. Balachandran, P. Miao und P. Xiao: “Electrospray of fine droplets of ceramic suspensions for thin-film preparation”, *Journal of Electrostatics*, 50(4), S. 249–263, 2001. doi: 10.1016/S0304-3886(00)00039-5.
- [94] A. Hinaut, R. Pawlak, E. Meyer und T. Glatzel: “Electrospray deposition of organic molecules on bulk insulator surfaces”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, S. 1927–1934, 2015. doi: 10.3762/bjnano.6.195.
- [95] K. Morota, H. Matsumoto, T. Mizukoshi, Y. Konosu, M. Minagawa, A. Tanioka, Y. Yamagata und K. Inoue: “Poly(ethylene oxide) thin films produced by electrospray deposition: morphology control and additive effects of alcohols on nanostructure”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279(2), S. 484–492, 2004. doi: 10.1016/j.jcis.2004.06.075.
- [96] B. Almeria, W. Deng, T. M. Fahmy und A. Gomez: “Controlling the morphology of electrospray-generated PLGA microparticles for drug delivery”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(1), S. 125–133, 2010. doi: 10.1016/j.jcis.2009.10.002.

-
- [97] B. Lee, J. Kim, K. Ishimoto, Y. Yamagata, A. Tanioka und T. Nagamune: “Fabrication of Protein Microarrays for Immunoassay Using the Electrospray Deposition (ESD) Method” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 36(11), S. 1370–1375, 2003. doi: 10.1252/jcej.36.1370.
- [98] P. K. Chu und X. Liu: *Biomaterials Fabrication and Processing Handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008. ISBN: 0849379733.
- [99] C. Chen, E. M. Kelder, P. J. J. M. van der Put und J. Schoonman: “Morphology control of thin LiCoO₂ films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique”, *Journal of Materials Chemistry*, 6(5), S. 765–771, 1996. doi: 10.1039/jm9960600765.
- [100] J.-W. Kim, Y. Yamagata, B. J. Kim und T. Higuchi: “Direct and dry micro-patterning of nano-particles by electrospray deposition through a micro-stencil mask”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(2), S. 025021, 2009. doi: 10.1088/0960-1317/19/2/025021.
- [101] J. Regele, M. Papac, M. Rickard und D. Dunn-Rankin: “Effects of capillary spacing on EHD spraying from an array of cone jets”, *Journal of Aerosol Science*, 33(11), S. 1471–1479, 2002. doi: 10.1016/S0021-8502(02)00093-9.
- [102] W. Deng, C. M. Waits, B. Morgan und A. Gomez: “Compact multiplexing of monodisperse electrosprays”, *Journal of Aerosol Science*, 40(10), S. 907–918, 2009. doi: 10.1016/j.jaerosci.2009.07.002.
- [103] S. Koster und E. Verpoorte: “A decade of microfluidic analysis coupled with electrospray mass spectrometry: An overview”, *Lab on a Chip*, 7(11), S. 1394–1412, 2007. doi: 10.1039/b709706a.
- [104] X. Feng, B.-F. Liu, J. Li und X. Liu: “Advances in coupling microfluidic chips to mass spectrometry”, *Mass Spectrometry Reviews*, 34(5), S. 535–557, 2015. doi: 10.1002/mas.21417.
- [105] P. Griss, J. Melin, J. Sjö Dahl, J. Roeraade und G. Stemme: “Development of micro-machined hollow tips for protein analysis based on nanoelectrospray ionization mass spectrometry”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12(5), S. 682–687, 2002. doi: 10.1088/0960-1317/12/5/326.
- [106] G. A. Schultz, T. N. Corso, S. J. Prosser und S. Zhang: “A Fully Integrated Monolithic Microchip Electrospray Device for Mass Spectrometry”, *Analytical Chemistry*, 72(17), S. 4058–4063, 2000. doi: 10.1021/ac000325y.
- [107] L. Sainiemi, T. Nissilä, V. Jokinen, T. Sikanen, T. Kotiaho, R. Kostianen, R. A. Ketola und S. Franssila: “Fabrication and fluidic characterization of silicon micropillar array electrospray ionization chip”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 132(2), S. 380–387, 2008. doi: 10.1016/j.snb.2007.09.077.

- [108] B. Legrand, A. E. Ashcroft, L. Buchaillet und S. Arscott: “SOI-based nanoelectrospray emitter tips for mass spectrometry: a coupled MEMS and microfluidic design”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17(3), S. 509–514, 2007. doi: 10.1088/0960-1317/17/3/013.
- [109] J. Xie, Y. Miao, J. Shih, Y.-C. Tai und T. D. Lee: “Microfluidic platform for liquid chromatography-tandem mass spectrometry analyses of complex peptide mixtures”, *Analytical Chemistry*, 77(21), S. 6947–6953, 2005. doi: 10.1021/ac0510888.
- [110] J. Sjö Dahl, J. Melin, P. Griss, Å. Emmer, G. Stemme und J. Roeraade: “Characterization of micromachined hollow tips for two-dimensional nanoelectrospray mass spectrometry”, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17(4), S. 337–341, 2003. doi: 10.1002/rcm.920.
- [111] Advion: *Chip Mate: Robust & reliable nano-LC ion source – Produktbeschreibung*. <https://advion.com/wp-content/uploads/Chip-Mate-Product-Note.pdf>. (eingesehen am 25.01.2018).
- [112] Agilent Technologies: *Infinitely better for microfluidic nanospray LC/MS: Agilent 1260 Infinity HPLC-Chip/MS System – Broshüre*. <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-6221EN.pdf>. (eingesehen am 25.01.2018).
- [113] J. Carlier, S. Arscott, V. Thomy, J.-C. Camart, C. Cren-Olivé und S. Le Gac: “Integrated microfabricated systems including a purification module and an on-chip nano electrospray ionization interface for biological analysis”, *Journal of Chromatography A*, 10711-2, S. 213–222, 2005. doi: 10.1016/j.chroma.2004.12.037.
- [114] R. S. Legge Jr., P. Lozano und M. Martínez-Sánchez: “Fabrication and Characterization of porous Metal Emitters for Electrospray Thrusters”, IEPC-2007-145, 30. *International Electric Propulsion Conference*, (Florence, Italy), 2007. doi: 10.1252/jcej.36.1370.
- [115] L. F. Velásquez-García, A. I. Akinwande und M. Martínez-Sánchez: “A Planar Array of Micro-Fabricated Electrospray Emitters for Thruster Applications”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 15(5), S. 1272–1280, 2006. doi: 10.1109/JMEMS.2006.879710.
- [116] B. Gassend, L. F. Velásquez-García, A. I. Akinwande und M. Martínez-Sánchez: “A microfabricated planar electrospray array ionic liquid ion source with integrated extractor”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 18(3), S. 679–694, 2009. doi: 10.1109/JMEMS.2009.2015475.
- [117] R. Krpoun und H. R. Shea: “Integrated out-of-plane nanoelectrospray thruster arrays for spacecraft propulsion”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(4), S. 045019, 2009. doi: 10.1088/0960-1317/19/4/045019.
- [118] S. Dandavino, C. Ataman, C. N. Ryan, S. Chakraborty, D. Courtney, J. P. W. Stark und H. Shea: “Microfabricated electrospray emitter arrays with integrated extractor and accelerator electrodes for the propulsion of small spacecraft”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24(7), S. 075011, 2014. doi: 10.1088/0960-1317/24/7/075011.

-
- [119] P.-b. Zhou: *Numerical Analysis of Electromagnetic Fields*. Electric Energy Systems and Engineering Series, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. ISBN: 3-540-54722-3.
- [120] B. Q. T. Si, D. Byun und S. Lee. “Experimental and theoretical study of a cone-jet for an electrospray microthruster considering the interference effect in an array of nozzles”, *Journal of Aerosol Science*, 38(9), S. 924–934, 2007. doi: 10.1016/j.jaerosci.2007.07.003.
- [121] Coventor, Inc.: *CoventorWare 2012 – Dokumentation: Microfluidics Reference*, Cary, NC, 2012.
- [122] D. A. Saville: “ELECTROHYDRODYNAMICS: The Taylor-Melcher Leaky Dielectric Model”, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 29(1), S. 27–64, 1997. doi: 10.1146/annurev.fluid.29.1.27.
- [123] S. Franssila: *Introduction to Microfabrication*. Chichester and West Sussex, UK: Wiley, 2. Auflage, 2010. ISBN: 978-0-470-74983-8.
- [124] L. Kireenko: *Herstellung eines Fluidikchips*. Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Fakultät VII – Lehrstuhl für Mikromechanik, Mikrofluidik/Mikroaktorik, Saarbrücken, 2012.
- [125] M. Gaudet, J.-C. Camart, L. Buchaillet und S. Arscott: “Variation of absorption coefficient and determination of critical dose of SU-8 at 365 nm”, *Applied Physics Letters*, 88(2), S. 024107, 2006. doi: 10.1063/1.2164390.
- [126] V. Lindroos, M. Tilli, A. Lehto und T. Motooka (Hrsgg.): *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. Micro & Nano Technologies, Amsterdam: Elsevier, 1. Auflage, 2010. ISBN: 978-0-8155-1594-4.
- [127] B. Ellis (Hrsg.): *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. London: Blackie A & P, 1. Auflage, 1993. ISBN: 0751400955.
- [128] F. Niklaus, G. Stemme, J.-Q. Lu und R. J. Gutmann: “Adhesive wafer bonding”, *Journal of Applied Physics*, 99(3), S. 031101, 2006. doi: 10.1063/1.2168512.
- [129] R. P. Wool, B.-L. Yuan und O. J. McGarel: “Welding of Polymer Interfaces”, *Polymer Engineering and Science*, 29(19), S. 1340–1367, 1989. doi: 10.1002/pen.760291906.
- [130] E. Jabbari und N. A. Peppas: “Polymer-Polymer Interdiffusion and Adhesion”, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 34(2), S. 205–241, 1994. doi: 10.1080/15321799408009635.
- [131] C. Mettel: *Optimierung der Herstellung von Mikrodüsen aus SU-8 und Entwicklung eines Bondprozesses zum Aufbau eines Elektrospraychips*. Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, Fakultät VII – Lehrstuhl für Mikromechanik, Mikrofluidik/Mikroaktorik, Saarbrücken, 2015.
- [132] R. Sauer: *Ingenieur-Mathematik: Erster Band Differential- und Integralrechnung*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2. Auflage, 1961.

-
- [133] P. Pamfilos: “A Gallery of Conics by Five Elements”, *Forum Geometricorum*, 14, S. 295–348, 2014. ISSN: 1534-1178.
- [134] J. Bansemer: *Methodenvergleich zur Hydrophilisierung des Negativlacks SU-8*. Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Fakultät VII – Lehrstuhl für Mikromechanik, Mikrofluidik/Mikroaktorik, Saarbrücken, 2015.
- [135] N.-T. Nguyen: *Mikrofluidik - Entwurf, Herstellung und Charakterisierung*. Stuttgart: Teubner, 1. Auflage, 2004. ISBN: 3519004666.
- [136] I. Hayati, A. Bailey und T. Tadros: “Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 117(1), S. 205–221, 1987. doi: 10.1016/0021-9797(87)90185-8.
- [137] K. L. Smith, M. S. Alexander und J. P. W. Stark: “Voltage effects on the volumetric flow rate in cone-jet mode electrospraying”, *Journal of Applied Physics*, 99(6), S. 064909, 2006. doi: 10.1063/1.2183351.
- [138] K. L. Smith, M. S. Alexander und J. P. W. Stark: “The sensitivity of volumetric flow rate to applied voltage in cone-jet mode electrospray and the influence of solution properties and emitter geometry”, *Physics of Fluids*, 18(9), S. 092104, 2006. doi: 10.1063/1.2354437.
- [139] C. N. Ryan, K. L. Smith und J. P. W. Stark: “The influence of geometry on the flow rate sensitivity to applied voltage within cone-jet mode electrospray”, *Journal of Applied Physics*, 112(11), S. 114510, 2012. doi: 10.1063/1.4768451.
- [140] C. N. Ryan, K. L. Smith und J. P. W. Stark: “The flow rate sensitivity to voltage across four electrospray modes”, *Applied Physics Letters*, 104(8), S. 084101, 2014. doi: 10.1063/1.4866670.
- [141] R. P. A. Hartman, D. J. Brunner, D. M. A. Camelot, J. C. M. Marijnissen und B. Scarlett: “Electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode physical modeling of the liquid cone and jet”, *Journal of Aerosol Science*, 30(7), S. 823–849, 1999. doi: 10.1016/S0021-8502(99)00033-6.
- [142] K.-G. Reinsberg, U. Effelsberg und U. Tallarek: “Microchip electrospray performance during gradient elution with bulk conductivity changes”, *Lab on a Chip*, 9(20), S. 2914–2923, 2009. doi: 10.1039/B905052C.
- [143] A. S. Raut und D. S. Kalonia: “Liquid–Liquid Phase Separation in a Dual Variable Domain Immunoglobulin Protein Solution: Effect of Formulation Factors and Protein–Protein Interactions”, *Molecular Pharmaceutics*, 12(9), S. 3261–3271, 2015. doi: 10.1021/acs.molpharmaceut.5b00256.
- [144] S. Tanaka, M. Ataka, K. Onuma und T. Kubota: “Rationalization of Membrane Protein Crystallization with Polyethylene Glycol Using a Simple Depletion Model”, *Biophysical Journal*, 84(5), S. 3299–3306, 2003. doi: 10.1016/S0006-3495(03)70054-X.

-
- [145] M. Niederberger und H. Cölfen: “Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(28), S. 271–3287, 2006. doi: 10.1039/b604589h.
- [146] L. M. Sander: “Diffusion-limited aggregation: A kinetic critical phenomenon?”, *Contemporary Physics*, 41(4), S. 203–218, 2000. doi: 10.1080/001075100409698.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Elektrospray-Verfahrens.	5
2.2	Verformung des Meniskus in Abhängigkeit von der elektrischen Spannung.	6
2.3	Taylor-Kegel in sphärischen Koordinaten.	10
2.4	Mechanismen der Bildung von Gasphasenionen.	11
2.5	SU-8-Molekül.	15
2.6	Schematische Darstellung der Prozessschrittfolge bei SU-8-Strukturierung.	16
2.7	Vernetzungsreaktionen bei der kationischen Polymerisation von SU-8.	17
2.8	Aufbau eines Polarisationsmikroskops.	19
2.9	Schematische Darstellung der Signalverstärkung zur Detektion von Sekundärelektronen bei ESEM.	20
2.10	Probe für Zugversuch.	21
3.1	Schematischer Aufbau des ESD-Systems.	26
3.2	Schematische Darstellung der Herstellung von Microarrays mittels ESD.	26
4.1	Schematische Querschnittsdarstellung des ES-Chips.	31
4.2	Rotationssymmetrisches 2D-Modell des mikromechanisch hergestellten ES-Systems.	33
4.3	Simulationsergebnisse zur elektrostatischen Feldverteilung innerhalb einer mikromechanisch aufgebauten ES-Anordnung.	34
4.4	Grafische Bestimmung der Start-Spannung U_{Start}	35
4.5	Einfluss der Geometrieparameter der ES-Anordnung auf die Höhe der Start-Spannung.	37
4.6	Einfluss der Geometrieparameter des Emitters auf die Höhe der Start-Spannung.	38
4.7	Änderung des Krümmungsdrucks und der zu dessen Überwinden benötigten elektrischen Feldstärke als Funktion des Kapillarinnenradius.	38
4.8	Elektrostatische Feldverteilung für ein 3×1 -Emitter-Array und ein 3×3 -Emitter-Array.	40
4.9	Einfluss des Abstands zwischen den benachbarten Emittlern bei Emitter-Arrays.	41
4.10	Einfluss des Abstands zwischen den benachbarten Emittlern auf die Start-Spannung bei Emitter-Arrays.	42
4.11	Einfluss der Flüssigkeitseigenschaften und der Flussrate auf die Form des Taylor-Kegels.	44
5.1	Bemaßter Querschnitt des ES-Chips.	47
5.2	Maskenlayout für den Herstellungsprozess des Emitters der Variante 1.	48
5.3	Übersicht über den Prozessablauf zur Fertigung des ES-Chips: Emitter der Variante 1.	49

5.4	Unterätzung beim KOH-Ätzen.	50
5.5	Filmprofil einer 30 µm dicken SU-8-Lackschicht auf perforierter Membran. .	51
5.6	Vergleich der Belichtungsergebnisse einer 30 µm dicken SU-8-Schicht für unterschiedliche Belichtungszeiten.	53
5.7	REM- und WLI-Aufnahmen von Emittern der Variante 1.	53
5.8	Maskenlayout für die obere Seite der Emitter-Komponente der Variante 2.	54
5.9	Übersicht über den Prozessablauf zur Fertigung des ES-Chips: Emitter der Variante 2.	55
5.10	Vergleich der Belichtungsergebnisse der zweiten SU-8-Schicht für unterschiedliche Belichtungszeiten.	56
5.11	REM-Aufnahmen von Emittern der Variante 2.	56
5.12	Übersicht über den Prozessablauf zur Fertigung des ES-Chips: Extraktionselektrode.	57
5.13	Fertig prozessierte Bondschicht aus drei Lagen SU-8.	58
5.14	Interdiffusion der Polymerketten an einer Polymer-Polymer-Grenzfläche. .	59
5.15	Schematische Darstellung des adhäsiven Bondprozesses zum Aufbau des ES-Chips.	60
5.16	Ergebnisse der gemessenen Bondfestigkeiten in Abhängigkeit von der Bondkraft und der Bondtemperatur.	61
5.17	SU-8-Strukturen nach dem Bonden bei unterschiedlichen Prozessparametern.	61
5.18	Aufnahmen von fertig aufgebauten ES-Chips.	62
5.19	Aufbau und Verbindung des Emitter-Chips und des ES-Chips.	63
6.1	Schematische Darstellung des Messaufbaus mit einer externen Extraktionselektrode.	65
6.2	Fotografische Aufnahmen des Messaufbaus.	66
6.3	Beispiel einer Strom-Spannungs-Kurve.	67
6.4	Fotografische Aufnahme der zur Bestimmung der Flussrate verwendeten Glaskapillare.	69
6.5	Einfluss der Geometrie der ES-Anordnung auf die gemessenen Start-Spannungen für einen Emitter der Variante 1.	71
6.6	Geometrische Hilfestellung für die Bestimmung der Gleichung zur Beschreibung der Form des Flüssigkeitskegels.	72
6.7	Simulationsergebnisse für eine unter Berücksichtigung der Feldeinwirkung optimierte hyperbelförmige Flüssigkeitsoberfläche.	74
6.8	Einfluss des Elektrodenabstands und der Öffnungsgröße der Extraktionselektrode auf die Start-Spannungen für Kapillaren der Variante 2 verschiedener Geometrien.	76
6.9	Vergleich der Taylor-Kegel bei unterschiedlichen Drücken.	77
6.10	Abhängigkeit der Start-Spannung vom hydrostatischen Vordruck p_{hyd}	78
6.11	Beispiel einer Hysteresekurve des Cone-Jet-Betriebs.	79
6.12	Einfluss des Vordrucks auf die Differenz zwischen der Start- und Stop-Spannung.	80
6.13	Veränderung der Form des Taylor-Kegels bei Reduzierung der elektrischen Spannung nach dem Einsetzen des Elektrosprays.	80
6.14	Einfluss der Emitterhöhe auf die Start-Spannung.	82

6.15	Einfluss der Wandstärke des oberen Rings auf die Start-Spannung.	82
6.16	Einfluss des Emitterinnenradius auf die Start-Spannung.	83
6.17	Einfluss der Extraktionsspannung auf die Flussrate.	84
6.18	Formänderung des Taylor-Kegels mit der Extraktionsspannung.	86
6.19	Einfluss des Vordrucks auf die Flussrate.	87
6.20	Abhängigkeit der Start-Spannung vom Elektrodenabstand d für ein 2×2 - Emitter-Array (Variante 1) mit einem Emitterabstand von $400 \mu\text{m}$	88
6.21	Mikroskopaufnahmen des ES-Prozesses bei Emitter-Arrays der Variante 1.	89
6.22	Vergleich des Strahlverlaufs bei Emitter-Arrays der Variante 2 mit verschie- denen Emitterabständen.	90
7.1	EG-Spot abgeschieden auf Glassubstrat bei $U_{\text{ext}} = 2100 \text{ V}$	95
7.2	GSH002-Spots abgeschieden auf Glassubstrat bei zwei unterschiedlichen Spannungen.	96
7.3	GSH02-Spots abgeschieden auf Glassubstrat bei zwei unterschiedlichen Span- nungen.	97
7.4	GSH2-Spots abgeschieden auf Glassubstrat bei zwei unterschiedlichen Span- nungen.	98
7.5	EG-Spot abgeschieden auf Si bei $U_{\text{ext}} = 2100 \text{ V}$	100
7.6	GSH002-Spots abgeschieden auf Si bei zwei unterschiedlichen Spannungen.	100
7.7	GSH02-Spots abgeschieden auf Si bei zwei unterschiedlichen Spannungen.	101
7.8	GSH2-Spots abgeschieden auf Si bei zwei unterschiedlichen Spannungen.	101
7.9	1%-PEG ₁₀₀₀ -Spot abgeschieden auf Glassubstrat bei $U_{\text{ext}} = 2100 \text{ V}$	102
7.10	¹ H-NMR-Spektrum des verwendeten Ethylenglykols.	103
7.11	Nadelbildung bei EG-Proben auf Glassubstrat.	104
7.12	GSH002-Spots abgeschieden auf Glas unter Verwendung integrierter ES- Chips mit Emitterinnenradien von $20 \mu\text{m}$ und $15 \mu\text{m}$	106
7.13	Zusammenhängender GSH002-Spot abgeschieden auf Glas unter Verwen- dung eines integrierten ES-Chips mit 2×2 -Emitter-Array.	108
7.14	Getrennte GSH002-Spots abgeschieden auf Glas unter Verwendung eines integrierten ES-Chips mit 2×2 -Emitter-Array.	109

Tabellenverzeichnis

2.1	Unterschiedliche Betriebsmodi des elektrohydrodynamischen Zerstäubens. .	7
2.2	Modelle zur Berechnung des elektrischen Feldes in einem ES-System. . . .	10
2.3	Physikalische Eigenschaften von SU-8.	15
3.1	Übersicht über die realisierten miniaturisierten ESI-Emitter für den Einsatz in der Massenspektrometrie.	28
3.2	Übersicht über die realisierten MEMS-basierten Emitter-Arrays.	29
4.1	Vergleich zwischen dem rotationssymmetrischen 2D-Modell und dem 3D- Modell.	33
4.2	Variationen der Geometrieparameter bei der Simulation.	35
4.3	Variationen der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit und der Fluss- rate bei der Zwei-Phasen-Simulation.	43
4.4	Start-Spannungen in Abhängigkeit von den physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit und der Flussrate.	43
5.1	Variationen von verschiedenen Emittergrößen.	47
5.2	Unterätzung beim DRIE-Prozess.	50
5.3	Abhängigkeit der Strukturtreue von der Belichtungsdauer bei der unteren SU-8-Schicht.	52
5.4	Abhängigkeit der Strukturtreue von der Belichtungsdauer bei der oberen SU-8-Schicht.	56
6.1	Physikalische Eigenschaften von Ethylenglykol.	68
6.2	Vergleich der gemessenen Durchbruchspannungen U_{Db} im positiven und negativen Betriebsmodus.	68
6.3	Vergleich zwischen den gemessenen Start- und Stop-Spannungen bei unter- schiedlichen Drücken.	80
6.4	Gemessene geometrische Größen des Taylor-Kegels in Abhängigkeit von Extraktionsspannung.	86
6.5	Gemessene Start-Spannungen für Emitter-Arrays der Variante 2 mit ver- schiedenen Emitterabständen d_e	90
7.1	Einfluss der Glutathion-Konzentration auf die elektrische Leitfähigkeit der Lösung.	94
A.1	Prozessparameter zur Herstellung von SU-8-Emittern der Variante 1. . . .	145
A.2	Prozessparameter zur Herstellung von SU-8-Emittern der Variante 2. . . .	147
A.3	Prozessparameter zur Herstellung von SU-8-Bondschrift.	149

Abkürzungen, Symbole und Formelzeichen

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
CRM	<i><u>charge residue model</u></i>
DLA	<i><u>diffusion-limited aggregation</u></i>
DRIE	<i><u>deep reactive ion etching</u></i>
EG	<u>E</u> thylenglykol
ES	<u>E</u> lektrospray
ESD	<i><u>electrospray deposition</u></i>
ESEM	<i><u>environmental scanning electron microscope</u></i>
ESI	<u>E</u> lektrospray-Ionisation
FEM	<u>F</u> inite- <u>E</u> lemente- <u>M</u> ethode
FVM	<u>F</u> inite- <u>V</u> olumen- <u>M</u> ethode
GBL	<u>G</u> amma- <u>B</u> utyrolacton
GSH	Glutathion in reduzierter Form
HB	<u>H</u> ard- <u>B</u> ake
HF	Flusssäure
HV	Hochspannung
ID	Innendurchmesser
IEM	<i><u>ion evaporation model</u></i>
KOH	Kaliumhydroxid, Kalilauge
LC	<i><u>liquid crystal</u></i> , Flüssigkristall
LLPS	<i><u>liquid-liquid phase separation</u></i>
LSM	<u>l</u> aser <u>s</u> canning <u>m</u> icroskope
NMR	<i><u>nuclear magnetic resonance</u></i> , Kernspinresonanz
OD	Außendurchmesser
PAG	<i><u>photoacid generator</u></i> , Fotosäuregenerator
PDMS	<u>P</u> oly <u>d</u> imethyl <u>s</u> iloxan

Abkürzung	Beschreibung
PEB	<i>post exposure bake</i>
PECVD	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PEG	<u>P</u> oly <u>e</u> thylenglykol
PEG ₁₀₀₀	<u>P</u> oly <u>e</u> thylenglykol mit einer mittleren molaren Masse von 1000 g/mol
PMMA	<u>P</u> olym <u>e</u> thylmeth <u>a</u> crylat
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskop
SB	<u>S</u> oft- <u>B</u> ake
Si	Silizium
Si ₃ N ₄	Siliziumnitrid
UV	Ultraviolettstrahlung
VoF	<i>volume-of-fluid-Methode</i>
WLI	<u>W</u> eißlicht <u>i</u> nterferometer

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
A_1, A_2	-	dimensionslose Vorfaktoren
c	mol/l	Molarität
d	μm	Abstand zwischen dem Emitter und der Extraktionselektrode, Elektrodenabstand
d_2	μm	Abstand zwischen der Extraktions- und der Kollektorelektrode
d_e	μm	Abstand zwischen benachbarten Emittern
D_i	mm	Innendurchmesser der Glaskapillare, die zur Bestimmung der Flussrate verwendet wird
d_j	μm	Durchmesser des emittierten Strahls
d_{tr}	μm	Durchmesser der emittierten Tröpfchen
\vec{E}	V/m	elektrische Feldstärke
E	Pa	Elastizitätsmodul, Youngscher Modul
E_{max}	V/m	elektrische Feldstärke an der Spitze des Meniskus
E_n	V/m	normale Komponente des elektrischen Feldes
E_t	V/m	tangentiale Komponente des elektrischen Feldes
f	-	Gleichung einer Polare
$f(\epsilon_{fl})$	-	empirisch ermittelte Funktion der relativen Permittivität

Symbol	Einheit	Beschreibung
\vec{F}	N	Schub
F_{bond}	N	Bondkraft
g	m/s ²	Erdbeschleunigung, 9,801
ΔG^*	eV, J	Energiebarriere zur Ionenverdampfung
h	J s	Planck-Konstante, $6,63 \cdot 10^{-34}$
h_c	μm	Höhe des Emitters
$h_{\text{film}}, h_{\text{rück}}$	μm	Profilhöhe auf der Ober- und Unterseite einer Membran bei der Belackung über Löcher
I	nA	Strom
I_{sp}	1/s	gewichtsspezifischer Impuls
k	1/s	Emissionsrate der Ionen
k_B	J/K	Boltzmann-Konstante, $1,38 \cdot 10^{-23}$
Δl	mm	Änderung des Flüssigkeitspegels
l	mm	Charakteristische Länge eines Kanals
L_K	μm	Länge des Flüssigkeitskegels
m	kg	Masse
M	g/mol	molare Masse
\dot{m}	kg/s	Massenfluss
n	-	Brechungsindex
p	Pa, mbar	Druck
p_E	Pa, mbar	elektrostatistischer Druck
p_{hyd}	Pa, mbar	hydrostatistischer Druck
p_K	Pa, mbar	Druckerhöhung aufgrund der Krümmung einer Flüssigkeitsoberfläche
Q	μl/min	Flussrate
q	C	Ladung
q_{max}	C	Rayleigh's Ladungsgrenze
R_i	μm	Innenradius des Emitters
R_a	μm	Außenradius des Emitters
R_1, R_2, R_c	μm	allgemeine Krümmungsradien einer Flüssigkeitsoberfläche
R_{diel}	μm	Radius der Öffnung in der dielektrischen Bondschicht
R_{fl}	1/m s	fluidischer Widerstand
R_K	μm	Kapillarradius
R_{tr}	μm	Tröpfchenradius
t_1, t_2	-	Gleichungen der Tangenten am Kegelbündel
t	s	Zeit

Symbol	Einheit	Beschreibung
T	°C	Temperatur
T_{bond}	°C	Bondtemperatur
t_{exp}	s	Belichtungszeit
T_{g}	°C	Glasübergangstemperatur
U	V	elektrische Spannung
U_{a}	V	Beschleunigungsspannung
U_{Db}	V	Durchbruchspannung
U_{Ext}	V	Extraktionsspannung, Potentialunterschied zwischen Emitter und Extraktionselektrode
U_{Start}	V	zum Einsetzen des Elektrosprays im stabilen Cone-Jet-Betrieb benötigte el. Spannung
v_{tr}	m/s	Geschwindigkeit der Tröpfchen
w	µm	Wandstärke des Emitters
z	µm	Objektdicke
ϵ_0	As/Vm	Dielektrizitätskonstante, $8,85 \cdot 10^{-12}$
ϵ_{fl}	-	relative Permittivität der Flüssigkeit
η	Pa s	dynamische Viskosität der Flüssigkeit
γ_{fl}	N/m	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
κ	W/K	Wärmeleitfähigkeit
λ	nm	Wellenlänge
μ, ν	-	Scharparameter eines Kegelschnittbündels
ϕ	V	elekrisches Potential
ρ_{fl}	kg/m ³	Dichte der Flüssigkeit
σ_{el}	S/m	elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit
σ_{bond}	MPa	Bondfestigkeit
θ_0	°	Halbwinkel des Flüssigkeitskegels

Die in der Arbeit am meisten verwendeten Einheiten sind angegeben.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Helmut Seidel bedanken. Er hat nicht nur durch die wissenschaftliche Betreuung und die Bereitstellung der finanziellen Mittel die Entstehung dieser Arbeit erst möglich gemacht, sondern mich durch seine menschliche Art und seinen Humor immer wieder aufs Neue ermutigt und für ein besonders gutes Arbeitsklima gesorgt.

Mein Dank geht auch besonders an Frau Prof. Dr. Ingrid Weiss, der ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und das Interesse an der Arbeit sehr verbunden bin.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der Nachbarlehrstühle und Institute, insbesondere des Leibniz Instituts für neue Materialien (IMN), die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich wurde hier stets mit Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft empfangen. Mein besonderer Dank gilt Dr. Marcus Koch, der viele Stunden mit mir am Niedervakuum-REM verbracht hat und durch seine fachliche Kompetenz das Beste aus den Proben rausholen konnte. Ohne ihn wäre die Charakterisierung der Proben nicht möglich gewesen. Einen weiteren Mitarbeiter vom INM darf ich nicht vergessen. Herrn Dipl.-Ing. Karl Peter Schmitt danke ich für die Durchführung von Pull-Tests, die mich bei der Entwicklung des Bondprozesses weitergebracht haben.

Ein ganz herzlicher Dank geht an alle Mitarbeiter und ehemalige Kollegen am Lehrstuhl für Mikromechanik, Mikrofluidik und Mikroaktorik, die mich in den vergangenen Jahren, sei es durch fachliche Diskussionen, Korrekturlesen oder seelischen Zuspruch, stets unterstützt haben. Einige von denen würde ich gern namentlich hervorheben. Herrn Dipl.-Ing. Günter Marchand, der für jedes technische Problem eine Lösung parat hat, nie bei wertvollen Tipps gespart hat und mich immer mit einem Lächeln und viel Wärme empfangen hat. Dr. Dara Feili für die Vermittlung von zahlreichen Kontakten. Und natürlich Ute Flieger, die jeder verwaltungstechnischen Herausforderung gewachsen ist und mich über die Jahre moralisch begleitet hat. Ihre natürliche und fröhliche Art ist mir ein Vorbild.

Den Studenten, die im Rahmen von studentischen Arbeiten oder HiWi-Tätigkeiten wertvolle Beiträge zu meiner Arbeit geleistet haben, möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Nicht zuletzt möchte ich mich herzlichst bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich stets unterstützt und mir Glauben geschenkt haben. Ohne die aktive Teilnahme meiner Eltern an der Betreuung meines Sohnes wären die vergangenen Jahre viel schwieriger gewesen.

A Prozessparameter

In diesem Anhang werden die detaillierten Prozessparameter, Materialien und Maschinen zu dem in Kapitel 5 beschriebenen Herstellungsprozess des ES-Chips aufgeführt.

A.1 Emitter-Wafer

Chrommaske	Die Layout-Daten der <i>CleWin</i> -Datei (<i>CleWin 3.2.2</i>) werden mit dem Laserlithografen <i>DWL66</i> (<i>Heidelberg Instruments</i>) auf die belackte Chrom-Glas-Maske geschrieben. Der Fotolack wird für 60 s in einer 1 : 4 verdünnten Entwicklerlösung <i>AZ 351B</i> (<i>MicroChemicals GmbH</i>) entwickelt. Anschließend wird die Chrom-Schicht in einer Chrom-Ätzlösung <i>N°1</i> (Lösung aus Perchlorsäure und Ammoniumcarnitrat von <i>MicroChemicals GmbH</i>) für 60 s geätzt.
Bestimmung der Waferdicke	Die Waferdicke wird an einem auf dem kapazitiven Messprinzip basierenden Messgerät zur Bestimmung der Wafergeometrie (<i>MX-203-6</i> von <i>Eichhorn + Hausmann</i>) vor der Prozessierung gemessen. Das Messgerät verfügt über mehrere kapazitive Sensoren, so dass ein Bild über die Dickenverteilung auf dem Wafer gegeben wird.
Reinigung	<p>Die Chrommasken werden in 80 °C heißer Caroscher Säure – eine Mischung aus Schwefelsäure (96 %ig) und Wasserstoffperoxid (30 %ig) in einem Verhältnis von 4 : 1 oder 2 : 1 – für 10 min gereinigt.</p> <p>Die Wafer werden mit Aceton im Ultraschallbad für 5 min gereinigt, anschließend mit Isopropanol und deionisiertem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet. Nach dem KOH-Ätzen wird bei der Reinigung das Ultraschallbad weggelassen, da die Membranen dabei zerstört werden können.</p> <p>Der Fotolack wird nach der jeweiligen Strukturübertragung mit Aceton und anschließendem Spülen mit Isopropanol entfernt – <i>gestrippt</i>.</p> <p>Nach dem DRIE-Ätzen ist ein Reinigungsschritt im Plasmaverascher <i>Plasma Processor 300</i> (<i>TePla Technics Plasma GmbH</i>) notwendig, um die Polymerrückstände nach dem Passivieren zu entfernen. Dafür wird ein Sauerstoffplasma bei einer Leistung von 600 W und einem Sauerstofffluss von 90 sccm für 7 min verwendet.</p>

Nach der Reinigung und unmittelbar vor der nachfolgenden Belackung erfolgt eine Ausheizung des Wafers bei 200 °C für mindestens 10 min (engl. *dehydration bake*), um die Wassermoleküle von der Waferoberfläche zu entfernen.

PECVD-Abscheidung von Si_3N_4

Als Hartmaske für das nasschemische Siliziumätzen dient eine in einem PECVD-Prozess abgeschiedene Siliziumnitrid-Schicht (*Plasmalab System 133, Oxford Instruments*). Abgeschieden wird bei folgenden Parametern:

Temperatur:	380 °C
Kammerdruck:	650 mTorr
Plasmaleistung:	40 W
Gasfluss SiH_4 :	20 sccm
NH_3 :	20 sccm
N_2 :	800 sccm.

Die Abscheiderate beträgt dabei 15 nm/min. Eine Schichtdicke von ca. 400 nm reicht aus, um dem Ätzprozess in KOH standzuhalten.

Lithografie

Zur Strukturübertragung durch Fotolithografie für die nachfolgenden Ätzschritte wird der Positivlack *AZ 1518 (MicroChemicals)* eingesetzt. Bei den verwendeten Schleuderparametern (Spin-Coater *RC8* von *Süss MicroTec*):

Rotationsgeschwindigkeit:	3000 rpm
Rotationsbeschleunigung:	3000 rpm/s
Dauer:	60 s

ergibt sich nach einem Soft-Bake-Heizschritt (SB) eine Lackdicke von ca. 2 µm. Der SB dauert 60 s auf einer Heizplatte bei 100 °C. Bei doppelseitiger Belackung wird der SB der zweiten Lackschicht in einem Ofen bei 100 °C für 15 min durchgeführt.

Der Fotolack wird durch die jeweilige Maske am Mask-Aligner *MA 1006 (Süss MicroTec)* in Soft-Contact-Modus für 5 s belichtet. Das verwendete Licht der Wellenlänge 365 nm mit einer Leistungsdichte von 15 mW/cm² entspricht der i-Linie einer Hg-Dampflampe. Flat-Alignment und Back-Side-Alignment erfolgen entweder mit dem *MA/BA6* oder mit dem Laserlithografen.

Entwickelt werden die Wafer in einer 1 : 4 verdünnten Entwicklerlösung *AZ 351B (MicroChemicals)* für 45 s.

Der HB des entwickelten Lacks erfolgt bei 120 °C für 30 min und ist vor dem HF-Ätzen und Trockenätzen notwendig, um die Beständigkeit des Lacks gegen die aggressiven Medien zu erhöhen.

- HF-Ätzen** Die Strukturierung der zur Hartmaskierung geeigneten Si_3N_4 -Schicht erfolgt in 6%iger gepufferten HF-Säure bei Raumtemperatur. Die Ätzrate beträgt dabei 65 – 79 nm/min.
- KOH-Ätzen** Der Ätzvorgang findet in einem auf 85 °C geheizten Becken statt, wobei die Ätzlösung kontinuierlich mit Hilfe einer Pumpe durchwälzt wird. Der Wafer wird in einen Waferhalter mit Rückseitenschutz eingespannt. Zum Einsatz kommt eine 40 %ige Kaliumhydroxid-Lösung. Die Ätzrate bei diesen Bedingungen beträgt ca. 60 – 69 $\mu\text{m}/\text{h}$. Die erreichte Dicke wird zur Kontrolle an einem Oberflächenprofilometer *Dektak 150* (*Veeco Instruments*) bestimmt.
- Trockenätzen/
DRIE** Der Bosch-Prozess zum Ätzen der Öffnungen in den Membranen läuft an einer RIE-Anlage *Plasmalab System 100* (*Oxford Instruments*) ab. Die Parameter für die alternierenden Ätz- und Passivierungsschritte sehen wie folgt aus:

	Ätzen	Abscheiden
Kammerdruck:	35 mTorr	35 mTorr
ICP-Leistung:	650 W	650 W
RF-Leistung Substratelektrode:	50 W	50 W
Gasfluss C_4F_8 :	3 sccm	50 sccm
SF_6 :	50 sccm	2 sccm

Während des gesamten Ätzprozesses wird der Wafer durch einen Heliumfluss auf 5 °C gekühlt. Um eine Äztiefe von 30 μm zu erreichen braucht man ca. 60 Zyklen.

**SU-8-
Strukturen**

Zur Erzeugung von Kapillaren wird der Negativlack *SU-8 3025* (*MicroChem Corp.*) verwendet. Die Parameter für die Prozessierung von SU-8 in drei verschiedenen Dicken sind in Tab. A.1 zusammengefasst. Der Lack wird, wie vom Hersteller empfohlen, in zwei Schritten (Verteilen und Schleudern) mittels Spin-Coater aufgebracht. Um die Belackung auf den bereits perforierten Membranen zu ermöglichen, wird die Wafferrückseite mit einer selbstklebenden Folie abgedeckt. So wird für ein ausreichendes Vakuum zum Fixieren des Wafers auf dem Teller beim Schleuderprozess gesorgt. Diese Folie wird danach abgezogen. Der fürs Aufschleudern von viskosen Lacken typische dicke Lackrand, Randwall, wird mechanisch mit einem Skalpell entfernt. Das Ausheizen des Lacks (Soft-Bake) wird auf einer Heizplatte ausgeführt, wobei angefangen bei 50 °C mit einer Rate von ca. 2 °C/min erst auf 65 °C und dann, nach kurzem Halten bei konstanter Temperatur, auf 95 °C geheizt wird. Nach dem Abschließen des Backschrittes kühlt der Wafer auf der ausgeschalteten Heizplatte langsam ab. Diese Heizrate und die Abkühlart werden für alle andere SU-8 betreffende Backschritte (PEB, HB, SB beim Multischichtenaufbau) beibehalten. Bei der Belichtung wird ein Langpass-Filter *PL-360LP* (*Omega Optical*), der die Wellenlängen unter 360 nm abschneidet, eingesetzt. Um die mechanische Stabilität der SU-8-Düsen zu erhöhen, erfolgt nach der Entwicklung in *mr-Dev 600* (*micro resist technology GmbH*) ein HB-Schritt bei 150 °C. Die Höhe der Düsen wird am Dektak kontrolliert.

Tab. A.1: Prozessparameter zur Herstellung von SU-8-Emittern der Variante 1 in drei Höhen: 30 µm, 70 µm und 90 µm.

Dicke (µm)	Belackung		Soft-Bake		Belichtung		PEB		Entwicklung		Hard-Bake	
	(RPM)	(RPM/s)	(s)	(min) @ 65 °C	(min) @ 95 °C	(s) @ 15 mW	(min) @ 65 °C	(min) @ 95 °C	(min)	(min)	(min) @ 150 °C	
30	1. 500	100	10	3	15	15	1	4	4 - 6			
	2. 3000	300	30									
70	1. 500	100	10	3	30	18	2	4,5	11		30	
	2. 1300	300	30									
90	1. 500	100	10	3	30	20	2	4,5	13			
	2. 1000	300	30									

**Multilayer-
Aufbau von
SU-8-
Strukturen**

Zum Aufbau der Düsen aus mehreren Lackschichten wird für die erste Schicht der Lack *SU-8 3025* verwendet. Für die zweite Schicht wird dieser mit Cyclopentanon 5:1 verdünnt. Die Auftragung und Strukturierung der ersten SU-8-Schicht erfolgt wie im vorangehenden Abschnitt, mit dem Unterschied, dass die Drehdauer bei der Belackung von 30 s auf 40 s verlängert wird. Dies resultiert in einer ca. 7 µm dünneren Schicht und wirkt sich positiv auf die Homogenität der Dickenverteilung des Lacks aus ($\pm 1,60$ µm im Vergleich zu $\pm 2,75$ µm bei einer Lackdicke von 61 µm bzw. 68 µm). Außerdem endet die Prozessierung der ersten Schicht mit dem PEB-Schritt. Es folgt noch keine Entwicklung. Es wird erst die zweite SU-8-Schicht aufgetragen und strukturiert. Die dazugehörigen Prozessparameter können Tab. A.2 entnommen werden. Da die zweite Schicht keinen direkten Kontakt zum Siliziumwafer hat, sondern eine Zwischenschicht mit einer geringen thermischen Leitfähigkeit (0,2 W/m K [57]) besteht, erfolgt der Soft-Bake hier bei einer erhöhten Temperatur von 100 °C. Ebenso wird im Vergleich zum Standard die Backdauer verlängert, um eine vollständige Aushärtung zu erreichen. Nach der Belichtung und dem PEB der zweiten Schicht werden beide Schichten gleichzeitig entwickelt und in einem Hard-Bake-Schritt ausgeheizt. Für die Chips mit integrierter Extraktionselektrode wird mit einer zusätzlichen Maske der Bereich fürs Bonden festgelegt. Bei der Belichtung durch diese Maske werden die zwei SU-8-Schichten gleichzeitig, direkt nach der Belichtung durch die vierte Maske, ohne einen PEB-Schritt dazwischen, belichtet. Die Dauer der Belichtung ist jeweils die gleiche wie für die erste Schicht. Der PEB-Schritt wird für die beiden Belichtungen gemeinsam durchgeführt. Der Hard-Bake erfolgt für diesen Fall erst nach dem Bonden.

Sägen

Der Emitter-Wafer ohne integrierte Extraktionselektrode wird vor dem Sägen von Hand mit dem Standardlack *AZ 1518* belackt, um die Emitterdüsen vor dem Sägeschmutz zu schützen. Zum Fixieren der Chips während des Vereinzelns wird der Wafer mit der Rückseite (Kavitäten-seite) auf eine UV-Folie geklebt. Nach einer UV-Belichtung können die Chips sehr einfach von der Folie gelöst werden. Getrennt wird mit einer rotierenden Diamantscheibe (40 µm) an der automatischen Säge *DAD 2H/6TM (Disco)* mit folgenden Parametern:

Sägeblatt: *Z09-SD2000-Y1-60 (Disco)*

Sägemodus: unidirektional

Vorschub: 5 mm/s.

Tab. A.2: Prozessparameter zur Herstellung von SU-8-Kapillaren aus mehreren Lackschichten in drei Höhen: 37 μm , 70 μm und 87 μm .

Gesamtdicke (μm)	Dicke (μm)	Belackung		Soft-Bake		Belichtung		PEB		gemeinsame Entwicklung	gemeinsamer Hard-Bake
		(RPM)	(RPM/s)	(s)	(min) @ 65 °C	(min) @ 95 °C	(s) @ 15 mW	(min) @ 65 °C	(min) @ 95 °C		
37	30	1.	500	100	10	3	15	1	4	4 - 6	30
		2.	3000	300	30						
	63	1.	500	100	10	3	30	2	4,5		
		2.	1300	300	40						
	87	1.	500	100	10	3	30	2	4,5		
		2.	1000	300	40						
2 Schicht		RPM		RPM/s	s	min @ 65 °C	min @ 100 °C	s @ 15 mW	min @ 65 °C	min @ 100 °C	
		1.	500	100	10	3	15	15	1	4	
		2.	5000	300	60						

A.2 Extraktionselektroden-Wafer

Die Prozessierung des Extraktionselektroden-Wafers ist bis einschließlich DRIE-Ätzen mit der des Emitter-Wafers identisch. Es werden hier die nachfolgenden Schritte beschrieben.

Sputtern Als Metallisierung für die Extraktionselektrode dient eine 150 nm dicke, mittels DC-Sputterns abgeschiedene Gold-Schicht. Eine 10 nm dicke Cr-Schicht wird als Haftvermittler verwendet. Zum Einsatz kommt die Anlage *LS 730 S (von Ardenne)*:

	Cr	Au
Sputterdruck:	0,003 mbar	0,003 mbar
Argonfluss:	80 sccm	80 sccm
Leistung:	100 W	50 W
Sputterzeit:	10 s	150 s

Bond-Schicht Mit dem vorhandenen Lack SU-8 *3025* kann die ca. 140 μm dicke Bond-Schicht nicht in einem Schleuderprozess aufgetragen werden. Stattdessen wird die Gesamtschicht aus drei identischen Schichten aufgebaut. Durch die Verwendung von dünneren, bei höheren Geschwindigkeiten aufgeschleuderten Lackschichten kann auch eine gute Homogenität der Lackdicke ($(143 \pm 2) \mu\text{m}$) erreicht werden. In Tab. A.3 sind die Prozessparameter zusammengefasst. Die Prozessierung der Bondschicht verläuft ähnlich wie die anderen SU-8-Prozesse aus Kapitel A.1, mit dem Unterschied, dass nach dem Soft-Bake der jeweiligen Schicht das Aufschleudern der nachfolgenden Schicht folgt. Nach dem dritten Backschritt werden die Schichten gemeinsam belichtet und entwickelt. Die Belichtung der dicken SU-8-Schicht wird in zwei Schritten durchgeführt, um die Erwärmung des Lacks durch zu hohe Energien zu verhindern. Der PEB-Schritt erfolgt hier ohne langsames Heizen und Abkühlen, sondern wird auf zwei Heizplatten bei den Temperaturen 65 °C und 95 °C durchgeführt. Dadurch soll verhindert werden, dass die SU-8-Schicht durch die lange Verweildauer auf der Heizplatte zu einem hohen Grad quervernetzt wird und beim Bonden nicht mehr als adhäsive Schicht dienen kann. Der Hard-Bake erfolgt für diesen Fall erst nach dem Bonden.

A.3 Aufbau und Verbindung

Adhäsives Bonden Das adhäsive Verbinden der Emitter- und Extraktionselektroden-Wafer wird an der Bondanlage *PB6-RV* von *Electronic Visions Co.* bei

Druck: Atmosphärendruck
Temperatur: 100 °C
Kraft: 3000 N
Zeit: 30 min

durchgeführt. Dabei wird erst eine Vorkraft von 500 N angelegt. Beim Wirken dieser Kraft heizen obere und untere Heizungen den Stack auf die Soll-Temperatur. Nach Erreichen der Soll-Temperatur wird die Kraft auf ihren Endwert erhöht. Vor der Entnahme wird der Stack bei wirksamer Kraft auf 65 °C abgekühlt. Die Ausrichtung der Wafer zueinander erfolgt am Bond-Aligner *EV450* (*Electronic Visions Co.*). Dazu werden die Wafer nacheinander in eine Vorrichtung (Bond-Tool) geladen, mit Vakuum fixiert, ausgerichtet und eingespannt. Das Bond-Tool mit dem Wafer-Stack wird dann in die Bondkammer geladen.

Sägen Zum Schutz des Stacks aus zwei Si-Wafern und SU-8 beim Sägen wird eine UV-Folie auf beide Seiten geklebt. Die Vorschubgeschwindigkeit wird zum Schonen des Sägeblatts auf 1,5 mm/s verringert. Die übrigen Parameter bleiben gleich wie beim Sägen des Emitter-Wafers.

Adapter Die Adapterteile werden mit Hilfe des 3D-Druckers *Connex500* von *Stratasys* erstellt. Das dabei verwendete Material ist das transparente PolyJet-Photopolymer *FC720*. Als Dichtung kommt die homogene leitfähige, zum Stanzen geeignete Dichtung von *NEUHAUS Elektronik GmbH*, *NEUSIL 1440* in einer Stärke von 0,5 mm zum Einsatz. Diese besteht aus Silikon, dem Nickel-Partikeln beigemischt sind (Volumenwiderstand: 0,1 Ω cm).

Fluidische Anschlüsse Als fluidische Anschlüsse werden in dieser Arbeit verzinnnte Cu-Aderendhülsen (*7210V*) von *Klauke* verwendet (Innendurchmesser: 1,7 mm, Außendurchmesser: 2 mm, Länge: 10 mm). Die Anschlüsse werden erst mit einem Sekundenkleber (*UHU*) und anschließend mit dem Zwei-Komponenten-Epoxidkleber *Endfest 300* (*UHU plus*) geklebt. Der Kleber wird dann 24 h getrocknet. Der verwendete Schlauch ist der chemikalienbeständige Laborschlauch *Tygon® E-3603* von *VWR* (Innendurchmesser: 1,6 mm).